THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Louis DEISS

Maitre-assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg

EFFETS DU CHAMP ÉLECTRIQUE SUR LES SPECTRES EXCITONIQUES DE Cu_2O ET CuCl.

Soutenue le 14 novembre 1970 devant la Commission d'Examen:

MM.	S. NIKITINE	Président
	A. COCHE	Examinateur
	H. HAKEN	"
	H. SAUCIER	"

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0037

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Louis DEISS

Maitre-assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg

EFFETS DU CHAMP ÉLECTRIQUE SUR LES SPECTRES EXCITONIQUES DE Cu_2O ET CuCl.

Soutenue le 14 novembre 1970 devant la Commission d'Examen:

MM. S. NIKITINE	Président
A. COCHE	Examinateur
H. HAKEN	"
H. SAUCIER	"

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT.
Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G. CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, F.TERROINE, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.
Maître de Conférences Honoraire : R.WEIL

Professeurs :

H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale.
A. MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE.....	T.	Chimie Physique
Mle M. PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY.....	T.	Biologie générale
H. BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE.....	T.	Physique générale
F. STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET.....	T.	Electrochimie
G. OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A. COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF.....	T.	Physique générale
J. FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG.....	T.	Physique
J.P. LONCHAMP.....	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE.....	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET.....	T.T.P.	Chimie physique
R. ARMBRUSTER.....	T.T.P.	Physique
A. ROCHE.....	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH.....	T.	Microbiologie
A. SIGOT.....	P.S.C.	Zoologie
A. FUCHS.....	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN.....	T.T.P.	Physique

P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL.....	T.	Chimie biologique
J. PARROD.....	T.T.P.	Chimie
R. WEY.....	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC.....	T.T.P.	Physique
M. DAUNE.....	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF.....	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD.....	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
E. DANIEL.....	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER.....	T.	Physique
J. GREMILLARD.....	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER.....	T.	Mathématiques
G. REEB.....	T.	Topologie
J. WUCHER.....	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI.....	T.T.P.	Chimie
H. DURANTON.....	T.T.P.	Botanique
R. WEISS.....	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN.....	T.T.P.	Chimie
J. LERAY.....	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING.....	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND.....	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO.....	T.	Physique théorique
P. GABRIEL.....	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER.....	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Ind.
P.A. MEYER.....	T.T.P.	Mathématiques
G. WEIL.....	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH.....	T.	Chimie
A. CLAUSS.....	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS.....	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS.....	T.T.P.	Géologie
J.J. THIEBOLD.....	P.S.C.	Biologie animale
G. GLAESER.....	T.	Mathématiques
J.H. WEIL.....	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA.....	P.S.C.	Mathématiques
H. DANAN.....	P.S.C.	Physique
X. FERNIQUE.....	P.S.C.	Mathématiques
F. GAUTIER.....	P.S.C.	Physique
G. SUTTER.....	P.S.C.	Physique électronique
V. AVANISSIAN.....		Analyse supérieure

Professeurs associés :

A.BANDERET (E.A.H.P.) - H.HAKEN (Physique)

Maîtres de Conférences et Chargés d'enseignement :

Mme C. WINTER.....	Physique
J.P. EBERHART.....	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT.....	Chimie
J. STREITH.....	Chimie
J.M. LEHN.....	Chimie
Cl. ROBERT.....	Physique
Fr. LACROUTE.....	Biologie végétale
A. GIRARDIE.....	Biologie animale
M. GOUNOT.....	Botanique

J. DEHAND.....	Chimie minérale
J. PRADINES.....	Mathématiques
F. BECKER.....	Physique mathématique
M. KAROUBI.....	Mathématiques
A. MIGNOT.....	Mathématiques appliquées
R. GERARD.....	Mathématiques
J. ROUX.....	Botanique
R. VOLTZ.....	Physique théorique
A. MICHARD.....	Géologie
Y. BOULANGER.....	Chimie biologique
D. DACUNHA-CASTELLE.....	Mathématiques
J.P. BRETAGNOLLE.....	Mathématiques
J.J. RIEHL.....	Chimie
Cl. DELLACHERIE.....	Mathématiques
J. FAURE.....	Physique
M. GROSMANN.....	Physique
G. DUNOYER de SEGONZAC....	Géologie
A. CHARLIER.....	Physique
Fr. SCHMITT.....	Physique
E. BIANCO.....	Mathématiques
J. MARTINET.....	Mathématiques
J.P. JOUANOLOU.....	Mathématiques
Ph. ROPARTZ.....	Psycho-physiologie

Maître de Conférences associés :

E. DADE (Mathématiques) - M.DOSTAL (Mathématiques) - M. NIKOLIC (Physique corpusculaire) - J. WALSCH (Mathématiques).

Secrétaire général de la Faculté : M. N.....

A Monsieur Serge NIKITINE,

Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Strasbourg,
Directeur du Laboratoire de Spectroscopie
et d'Optique du Corps Solide de Strasbourg

Hommage respectueux et reconnaissant

A mes parents,

A ma femme Ingrid et à mes enfants,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide, sous la direction de Monsieur le Professeur NIKITINE.

Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a toujours conseillé et guidé au cours de mes recherches.

Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur le Professeur HAKEN qui m'a conseillé en plusieurs occasions, et qui a été à l'origine de certains développements théoriques exposés dans cette thèse.

J'exprime mes remerciements les plus vifs à Messieurs les Professeurs COCHE et SAUCIER qui ont accepté de prendre intérêt à ce travail.

Je voudrais également remercier Monsieur Song et Monsieur Elkomoss qui ont bien voulu me faire bénéficier de leurs conseils, et préciser certaines questions théoriques.

Monsieur Grun a suivi de près mes débuts dans la recherche, il m'a efficacement conseillé et je lui en suis très reconnaissant. Monsieur Daunois a participé à l'élaboration du montage différentiel de modulation et à certaines expériences exposées dans cette thèse. Je le remercie chaleureusement pour sa collaboration amicale et efficace, et je voudrais souligner le plaisir que j'ai eu de travailler avec lui.

J'adresse également mes remerciements à tous les chercheurs du laboratoire pour leur collaboration amicale, et en particulier à Messieurs Biellmann, Certier, Grosmann, Merle, Noguet, Ringeissen, Schwab et Zielinger.

Au cours de mes recherches, j'ai pu apprécier l'aide efficace et compétente des services technique et administratif. Monsieur Jambois a réalisé tous les dessins, Monsieur Fleischmann et ses collaborateurs ont liquéfié les gaz nécessaires à nos expériences. Les échantillons de Cu_2O et CuCl ont été préparés par Monsieur Schwab, Madame Robino, Melle Joucla, assistés de Madame Guigue et Monsieur Schwalbach. Messieurs Rieber, Martz, Brucker et

Breton ont réalisé avec habileté les différentes parties mécaniques de nos montages.

Enfin, je remercie tout particulièrement Madame Julien et Madame Joseph, qui ont dactylographié cette thèse avec soin et dévouement, ainsi que Monsieur Bernet qui en a assuré l'impression.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION

CHAPITRE I - CONSIDERATIONS THEORIQUES - CRISTAL NON PERTURBE

1) Structure de bandes dans le modèle à un électron 4
2) Propriétés optiques du cristal 6
3) Théorie de l'exciton 11

CHAPITRE II - ETUDE THEORIQUE DU CRISTAL PERTURBE PAR UN CHAMP ELECTRIQUE

1) Introduction 20
2) Effet Franz-Keldysh 22
3) Effet du champ électrique sur les excitons 27

CHAPITRE III - ETUDE THEORIQUE DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LE SPECTRE EXCITONIQUE DE Cu_2O

1) Symétrie du cristal. Structure de bandes 41
2) Transitions excitoniques 43
3) Effet du champ électrique sur les raies quadrupolaires électriques et dipolaires magnétiques 45
4) Influence du champ électrique sur les spectres excitoniques de deuxième classe (séries jaune et verte de Cu_2O) 53

CHAPITRE IV - ETUDE THEORIQUE DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LE SPECTRE EXCITONIQUE DE CuCl

1) Symétrie du cristal. Structure de bandes 63
2) Transitions excitoniques 64
3) Influence d'un champ électrique sur le spectre excitonique de CuCl 65

CHAPITRE V - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

1) Introduction 69
2) Préparation des cristaux de Cu_2O et CuCl 70

Dispositifs cryogéniques 71
4) Techniques d'application du champ électrique 72
5) Montages optiques 75
6) Principe de la détection synchrone 77

CHAPITRE VI - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LES SPECTRES EXCITONIQUES DE Cu_2O

INTRODUCTION 87
A - Effet d'un champ électrique sur la raie 1S quadrupolaire jaune et sur les transitions indirectes liées à cette raie
Résultats expérimentaux 90
a) Effet d'un champ électrique constant sur la raie 1S 90
b) Mesure de l'intensité d'oscillateur de la raie 1S 92
c) Effet d'un champ électrique alternatif sur la raie 1S 93
d) Effet d'un champ électrique alternatif sur les transitions indirectes vers le niveau 1S . 96
Discussion et Interprétation 97
B - Effet d'un champ électrique sur la série jaune de Cu_2O
Résultats expérimentaux 102
1) Effet d'un champ électrique constant sur la série jaune 103
2) Effet d'un champ électrique alternatif sur la série jaune 106
3) Polarisation des raies de la série jaune 108
Discussion et Interprétation 111
C - Effet d'un champ électrique sur la raie 1S de la série verte et la raie 2S de la série jaune
Résultats expérimentaux 123
Discussion et Interprétation 126
D - Effet d'un champ électrique sur la série verte de Cu_2O 130
E - Effet d'un champ électrique sur les séries bleue et violette de Cu_2O

Résultats expérimentaux 132
Interprétation 134

CHAPITRE VII - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LES SPECTRES EXCITONIQUES DE CuCl

INTRODUCTION 136
Résultats expérimentaux 136
a) Effet d'un champ constant sur les excitons de CuCl 137
b) Effet électrooptique quadratique 138
c) Effet électrooptique linéaire 139
Discussion et interprétation 140

CONCLUSION

INTRODUCTION

Les effets d'un champ électrique sur les spectres excitoniques d'un solide ont été étudiés dans de nombreuses substances, en particulier dans Cu_2O, CdS, Ge, Si et GaAs.

Ces effets du champ électrique (effet Franz-Keldysh, effet Stark, effet électrooptique ...) sur les propriétés optiques du cristal permettent en principe de déterminer la dégénérescence et la symétrie des niveaux excitoniques, la masse effective réduite de l'électron et du trou, ainsi que la symétrie des bandes d'énergie du cristal. L'application d'un champ électrique peut aussi modifier les règles de sélection usuelles du cristal non perturbé. De ce fait, des transitions optiques interdites dans l'approximation dipolaire électrique en l'absence de champ, deviennent permises dans cette approximation en présence du champ appliqué. Ce phénomène appelé " ignition " entraîne un renforcement de l'intensité de certaines raies dans le champ. Ainsi, le champ électrique permet également de détecter dans le spectre d'absorption des raies de faible intensité (quadrupolaires électriques et dipolaires magnétiques), qui apparaissent et se renforcent sous l'action du champ appliqué.

Les propriétés optiques des spectres non perturbés de Cu_2O et CuCl sont bien connues, elles ont fait l'objet de nombreux travaux, en particulier dans notre laboratoire. Les raies excitoniques principales de CuCl ainsi que les raies principales des séries bleue et violette de Cu_2O sont dues à des transitions excitoniques de première classe, vers des états S. Par contre, les raies d'absorption principales des séries jaune et verte de Cu_2O résultent de transitions excitoniques de deuxième classe, vers des états P.

Néanmoins, de nombreux et importants détails de ces différents spectres excitoniques ne sont pas encore expliqués. Nous nous sommes donc proposés d'utiliser la spectroscopie excitonique des cristaux perturbés par l'application d'un champ électrique, pour obtenir des renseignements nouveaux sur l'exciton et la structure

de bandes de l'oxyde et du chlorure cuivreux.

Le but de ce travail est d'étudier l'influence d'un champ électrique sur les spectres d'absorption et de réflexion aux très basses températures de l'oxyde et du chlorure cuivreux.

Expérimentalement, il est nécessaire pour réaliser cette étude de disposer de champs électriques pouvant atteindre 10^5V/cm, ainsi que d'une méthode de détection très sensible capable de mesurer de faibles variations (inférieures à 10^{-2}) des constantes optiques.

Pour étudier les modifications des spectres optiques de Cu_2O et CuCl en présence d'un champ électrique, nous avons utilisé deux méthodes de détection bien distinctes, à savoir :

- une méthode de détection classique ou conventionnelle, dans laquelle les spectres optiques perturbés par un champ électrique constant sont photographiés ou enregistrés (montages spectrophotographique ou spectrophotométrique).

- une méthode de détection différentielle ou de modulation, où les constantes optiques sont modulées par un champ électrique variable appliqué au cristal. Ces modifications des spectres optiques sont ensuite détectées par un amplificateur synchrone à asservissement de phase, qui mesure les variations ΔI ou ΔR de l'intensité transmise ou réfléchie par le cristal (montage optique différentiel donnant les spectres d'électroabsorption ou d'électroréflexion).

Ce mémoire comporte plusieurs parties :

- La première partie (chapitre I-IV) concerne les bases théoriques nécessaires à cette étude : la théorie de l'absorption optique dans l'approximation du modèle à un électron, les théories générales des effets du champ électrique sur les transitions bande à bande et excitoniques, la structure des bandes et les propriétés optiques des spectres de Cu_2O et CuCl, et enfin les modifications théoriquement prévues pour ces spectres excitoniques en présence du champ électrique.

- Dans une deuxième partie (chapitre V), nous décrivons les montages et les méthodes expérimentales que nous avons employés dans l'étude des spectres optiques aux basses températures. Le

principe de fonctionnement de la détection synchrone est analysé en détail.

- Enfin, la troisième partie (chapitres VI-VII) est consacrée à l'exposé des résultats expérimentaux, à leur discussion et à leur interprétation. Cette dernière partie comprend :

- l'étude détaillée des spectres d'absorption ou de réflexion de l'oxyde cuivreux en présence d'un champ électrique, au voisinage de l'absorption fondamentale (mesures du profil, du déplacement et de l'intensité des raies ; polarisation des raies dans le champ ...)
- ainsi que les résultats préliminaires obtenus sur le chlorure cuivreux, qui entrent dans le cadre d'une étude systématique, actuellement en cours, sur les spectres excitoniques perturbés des halogénures cuivreux (CuCl, CuBr, CuI).

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS THEORIQUES. CRISTAL NON PERTURBE

1. STRUCTURE DE BANDES DANS LE MODELE A UN ELECTRON

Les états d'énergie électroniques d'un solide sont décrits avec une bonne approximation dans le modèle à un électron ou modèle de Bloch. L'hypothèse principale de cette approximation est que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ statique et périodique dû aux noyaux et aux autres électrons du cristal. Dans ce modèle de Bloch, l'énergie des électrons ne peut prendre que certaines valeurs dans des bandes d'énergie permise , séparées par des bandes d'énergie interdite , d'où le nom de théorie des bandes.

La fonction d'onde générale qui décrit le mouvement d'un électron dans un tel cristal, parfaitement périodique, peut être considérée comme une combinaison linéaire de fonctions de Bloch, $\psi = e^{i\vec{k}.\vec{r}} u(\vec{k},\vec{r})$. Ces fonctions de Bloch ont la forme d'ondes planes ($e^{i\vec{k}.\vec{r}}$) de vecteur d'onde $\vec{k}$, modulées par le facteur $u(\vec{k},\vec{r})$ ayant la même périodicité que le réseau cristallin. L'énergie $\mathcal{E}$ de ces ondes est reliée au vecteur d'onde $\vec{k}$ par une relation de dispersion $\mathcal{E}(\vec{k})$. La détermination de la relation entre l'énergie $\mathcal{E}$ et le vecteur d'onde $\vec{k}$ pour une fonction d'onde donnée, constitue le problème fondamental de la théorie des bandes.

La structure de bandes électroniques d'un semi-conducteur consiste alors en un ensemble de courbes d'énergie $\mathcal{E}(\vec{k})$, ordonnées en énergie à l'intérieur de la première zone de Brillouin, définie dans l'espace des $\vec{k}$ ou espace réciproque. Chaque surface $\mathcal{E} = f(\vec{k})$ représente une bande d'énergie. L'énergie $\mathcal{E}$ est une fonction continue de $\vec{k}$ à l'intérieur de cette zone réduite et la relation $\mathcal{E}(\vec{k})$ est symétrique par rapport à l'origine et présente la même périodicité que le réseau réciproque. En se déplaçant, pour une valeur donnée de $\vec{k}$, dans le sens des énergies croissantes, les

valeurs successivement rencontrées de l'énergie $\mathcal{E}$ correspondent d'abord aux électrons des couches internes des atomes du cristal, puis ensuite aux électrons de valence de ces atomes occupant les bandes d'énergie supérieures. La dernière bande d'énergie permise entièrement pleine au zéro absolu s'appelle la bande de valence, la bande permise suivante est la bande de conduction. L'intervalle $\mathcal{E}_g$ d'énergie interdite qui les sépare, s'appelle la bande interdite. Ces deux bandes d'énergie, de valence et de conduction, sont d'un très grand intérêt dans l'étude des propriétés électriques d'un semi-conducteur, ainsi que dans l'étude des transitions optiques des électrons entre ces bandes. Les bandes d'énergie d'un cristal sont en général dégénérées, mais cette dégénérescence peut être levée partiellement par des facteurs internes tels que le couplage spin-orbite, le champ cristallin...

Un quantum de lumière ou photon, d'énergie supérieure à la largeur $\mathcal{E}_g$ de la bande interdite, peut provoquer le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou libres (absorption intrinsèque ou fondamentale). De même, si le photon est d'énergie inférieure à $\mathcal{E}_g$, il est également possible qu'un électron passe de la bande de valence vers des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite, juste en-dessous de la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou liés ou exciton. Du fait de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, ces niveaux d'énergie excitoniques sont quantifiés comme dans le cas de l'atome d'hydrogène. On observera alors un spectre de raies excitoniques précédant le bord d'absorption fondamentale (figure I.1).

Il en résulte que le spectre d'absorption d'un semiconducteur présente alors une bande d'absorption continue limitée par un seuil d'énergie (transition bande à bande ou bord d'absorption), ainsi qu'un spectre de raies précédant ce bord d'absorption (spectres excitoniques).

La disposition et la forme des bandes d'énergie dans un cristal dépend du type d'atomes constituant le cristal, de la géométrie du réseau cristallin, ainsi que des états d'énergie des atomes libres formant le cristal.

La connaissance de la structure des bandes d'un cristal est d'un intérêt fondamental dans l'analyse et dans l'interpréta-

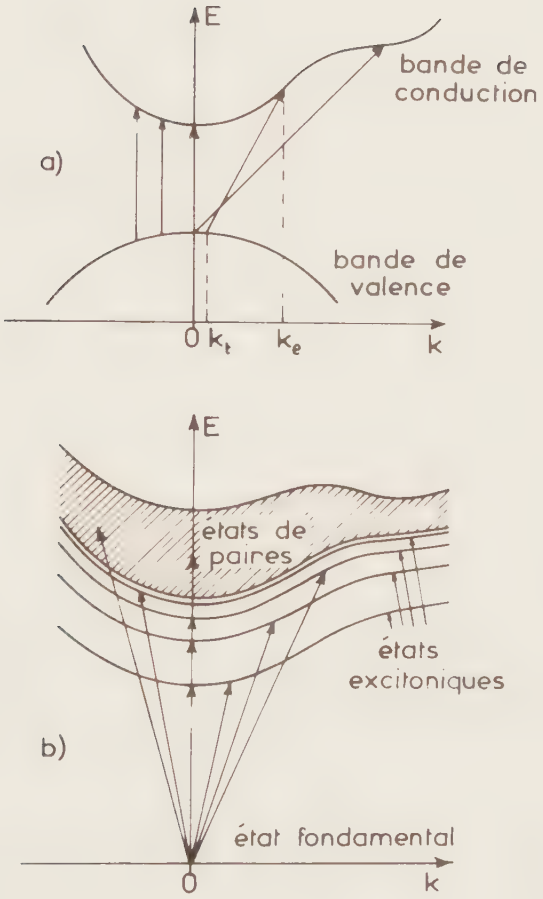


Figure I.1 - a) Bandes d'énergie du cristal (transitions bande à bande).

b) Niveaux d'énergie excitoniques (transitions excitoniques).

tion des propriétés optiques de ce cristal.

2. PROPRIETES OPTIQUES DU CRISTAL

a) Les constantes optiques

Les propriétés optiques des électrons dans un cristal sont complètement décrites par le tenseur diélectrique complexe $[\varepsilon]$. Ce tenseur diélectrique traduit la réponse linéaire du cristal à une radiation électromagnétique incidente et dépend de la fréquence de cette radiation. Dans le cas de cristaux isotropes et cubiques, le tenseur $[\varepsilon]$ se réduit à un scalaire. La partie réelle (ε_1) et la partie imaginaire (ε_2) de ce scalaire ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$) sont liées entre elles par les relations de réciprocité de Kramers-Kronig. Elles sont d'autre part reliées aux constantes optiques n et k par les relations suivantes :

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1$$
$$2\,n\,k = \varepsilon_2 \qquad \text{I.1}$$

où n est l'indice de réfraction, k est l'indice d'absorption. $n^* = n + ik$ est l'indice de réfraction complexe.

On définit le coefficient d'absorption K d'une radiation monochromatique par l'affaiblissement du flux lumineux transmis à travers une épaisseur x du matériau :

$$\log \frac{I(o)}{I(x)} = Kx \qquad \text{I.2}$$

on a alors
$$K = \frac{2\omega k}{c} = \frac{\omega}{nc}\,\varepsilon_2 \qquad \text{I.3}$$

Lorsque le matériau est trop absorbant, il est préférable de mesurer son pouvoir réflecteur. L'amplitude complexe r de réflexion normale s'exprime en fonction des constantes optiques n et k par

$$r = \frac{n - 1 + ik}{n + 1 + ik} \qquad \text{I.4}$$

et le coefficient de réflexion R est donné par

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \qquad \text{I.5}$$

ou en fonction des constantes diélectriques par

$$R = \frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \left[2\varepsilon_1 + 2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}\right]^{1/2} + 1}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \left[2\varepsilon_1 + 2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}\right]^{1/2} + 1} \qquad \text{I.6}$$

Les mesures d'absorption dans un solide permettent donc une détermination directe de la constante diélectrique imaginaire ε_2. L'exploitation des mesures de réflexion est plus complexe, car le coefficient de réflexion R dépend à la fois de la partie réelle et de la partie imaginaire de la constante diélectrique.

b) Processus d'absorption élémentaire

Les propriétés optiques d'un cristal décrites macroscopiquement par les constantes optiques, sont étroitement liées à la structure des bandes électroniques de ce cristal. Cette connexion entre la structure de bandes et les propriétés optiques est une conséquence directe du processus élémentaire de l'absorption de lumière par le cristal. En effet, l'excitation optique du cristal par une radiation électromagnétique incidente peut être décrite comme une transition électronique d'un état initial, d'énergie $\mathcal{E}_i$ et de vecteur d'onde $\vec{k}$ dans la bande de valence, à un état final d'énergie $\mathcal{E}_f$ et de vecteur d'onde $\vec{k}'$ dans la bande de conduction. Dans un solide, ces états d'énergie font partie d'un quasi-continuum de bandes d'énergie permise , séparées par des bandes d'énergie interdite . Ces niveaux d'énergie sont distribués dans tout l'espace à l'intérieur de la zone de Brillouin. Or en certains points de cette zone réduite, en particulier au centre (à $\vec{k} = 0$) et aux limites de la zone de Brillouin, il y a des discontinuités dans la distribution d'énergie de ces bandes. Ceci se traduit par l'apparition de structures prononcées dans le spectre optique du cristal, dues à des singularités dans les constantes

optiques, lesquelles reflètent ainsi les discontinuités dans la structure de bandes. L'étude théorique des propriétés optiques d'un solide nécessite donc principalement la détermination des états d'énergie du cristal et de la densité de ces états, ainsi que l'évaluation des éléments de matrice de l'excitation optique. Or la probabilité de transition électronique, entre un état initial d'énergie $\mathcal{E}_i$ et de fonction d'onde $\psi_i(\vec{k},\vec{r})$ et un état final d'énergie $\mathcal{E}_f$ et de fonction d'onde $\psi_f(\vec{k}',\vec{r})$, est proportionnelle à

$$\left|M_{if}\right|^2 \cdot \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i - \hbar\omega) \qquad \text{I.7}$$

avec

$$M_{if} = \int \psi_f^* (\vec{k}',\vec{r}) e^{i\vec{q}.\vec{r}} \vec{\varepsilon}.\vec{p}\ \psi_i(\vec{k},\vec{r}) dr \qquad \text{I.8}$$

où

M_{if} est l'élément de matrice de la perturbation lumineuse

$\vec{\varepsilon}$ est le vecteur unitaire du champ électrique de la lumière

$\vec{p}$ est l'opérateur courant défini par $\vec{p} = -i\hbar \overrightarrow{\text{grad}}$

$\vec{q}$ est le vecteur d'onde de la lumière.

La fonction δ stipule qu'aucune transition n'a lieu entre les deux états, à moins que la condition

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i = \hbar\omega$$

ne soit remplie. (Conservation de l'énergie).

Cet élément de matrice se simplifie si les fonctions d'onde sont des fonctions de Bloch, c'est-à-dire

$$\psi(\vec{k},\vec{r}) = u(\vec{k},\vec{r}).e^{i\vec{k}.\vec{r}}$$

et il n'est différent de zéro que si la condition $\vec{k} - \vec{k}' + \vec{q} = 0$ est satisfaite (conservation des impulsions).

Ici, $\vec{q}$ le vecteur d'onde de la lumière est négligeable à ces énergies par rapport au vecteur d'onde $\vec{k}$.

De ce fait, les transitions optiques ne peuvent avoir lieu que si il y a conservation des impulsions, c'est-à-dire $\vec{k} = \vec{k}'$.

Ces transitions, permises dans l'approximation dipolaire électrique, et qui se font entre des états d'énergie situés à la verticale l'un par rapport à l'autre dans le diagramme des bandes $\mathcal{E}(\vec{k})$, sont appelées des transitions directes permises.

L'étude de l'absorption nécessite, en plus du calcul de ces éléments de matrice, la connaissance de la densité d'états composée pour ces transitions directes d'énergie $\hbar\omega$, de la bande de valence $\mathcal{E}_v(\vec{k})$ à la bande de conduction $\mathcal{E}_c(\vec{k})$.

c) Densité d'états - Points critiques

La fonction densité des états composée est obtenue en dénombrant à l'intérieur de la zone de Brillouin tous les états d'énergie qui satisfont aux conditions de conservation des énergies ($\Delta\mathcal{E} = \hbar\omega$) et des impulsions ($\vec{k} = \vec{k}'$).
L'absorption $K = \frac{\omega}{nc}\,\varepsilon_2$ étant alors définie comme la somme de toutes les transitions entre des états d'énergie de même vecteur d'onde $\vec{k}$, et séparés par une différence d'énergie $\Delta\mathcal{E} = \hbar\omega$, on obtient la relation suivante, qui relie directement la constante ε_2 à la structure de bandes

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{Z.B} |M_{if}|^2 \, \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i - \hbar\omega) \, d^3\vec{k} \qquad \text{I.9}$$

Si on suppose que les éléments de matrice des états situés à la verticale les uns par rapport aux autres sont égaux, quelle que soit leur position dans la zone de Brillouin, la fonction densité d'états composée N_d est alors définie par

$$N_d(\hbar\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{Z.B} \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i - \hbar\omega) \, d^3\vec{k} \qquad \text{I.10}$$

où N_d est le nombre des états par unité d'énergie et de volume.

La transformation de l'intégrale de volume I.10 en une intégrale de surface s'étendant sur la surface $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i =$ constante, permet de mieux représenter les propriétés de cette fonction.

On obtient par cette transformation

$$N_d(\hbar\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\Delta\mathcal{E}=\text{cste}} \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}}(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i)|} \qquad \text{I.11}$$

où ds désigne l'élément de surface de la surface à énergie constante ($\Delta\mathcal{E}$ = cste), et $\nabla_{\vec{k}}(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i)$ est le gradient par rapport à $\vec{k}$ de la séparation des états initiaux et finaux.

La fonction $N_d(\hbar\omega)$ de densité d'états présente des particularités remarquables aux points de la zone de Brillouin tels que

$$\nabla_{\vec{k}}(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i) = 0 \qquad \text{I.12}$$

Les points de l'espace des $\vec{k}$ ou espace réciproque pour lesquels la condition I.12 est satisfaite, sont appelés points critiques ou singularités de Van Hove.

Au voisinage d'un tel point critique, le dénominateur de l'intégrale I.11 s'annule, et la fonction $N_d(\hbar\omega)$ subit une discontinuité importante. Ces points critiques apparaissent fréquemment en des points de symétrie élevée pour le vecteur d'onde $\vec{k}$ (par exemple au centre de la zone de Brillouin et aux limites de cette zone), dans ce cas on a des points critiques " symétriques et $\nabla_{\vec{k}}\mathcal{E}_f$ et $\nabla_{\vec{k}}\mathcal{E}_i$ sont nuls chacun séparément.

La classification de ces points critiques en quatre types différents est obtenue en développant $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i$, en série de puissance de $\vec{k}$, autour du point critique $\vec{k}_o$:

$$(\Delta\mathcal{E})_{\vec{k}} = (\Delta\mathcal{E})_{\vec{k}_o} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z} \qquad \text{I.13}$$

où $\vec{k}(k_x, k_y, k_z)$ est repéré par rapport aux axes principaux du tenseur de masses effectives.

Les points critiques sont alors désignés par M_s, où s est le nombre de masses effectives négatives. Selon que s = 0, 1, 2 ou 3, la fonction $(\Delta\mathcal{E})_{\vec{k}}$ présente en $\vec{k}_o$ un minimum (M_o), un col de première ou de deuxième espèce (M_1 ou M_2) ou un maximum (M_3). Les points critiques du type M_o et M_3, pour lesquels $\Delta\mathcal{E}$ croît ou décroît dans toutes les directions de l'espace des $\vec{k}$ sont

appelés points critiques " paraboliques " alors que les points critiques M_1 et M_2 sont des points critiques " hyperboliques ".

Le comportement de la constante diélectrique ε_2 au voisinage d'un point critique est obtenu en remplaçant l'expression I.13 de $\Delta\mathcal{E}$ dans la relation I.9. L'intégration de cette expression s'effectue rapidement pour les différents points critiques.

- Dans le cas de transitions bande à bande directes ($\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i = \mathcal{E}_g$), permises dans l'approximation dipolaire électrique, les quatre types de points critiques à trois dimensions ont la forme suivante :

$$N_d(\hbar\omega) = C_1 \pm C_2\left[\pm(\hbar\omega - \mathcal{E}_g)\right]^{1/2} \qquad \text{I.14}$$

L'allure de ces points critiques est représentée sur la figure I.2.

- Si pour des raisons de symétrie des fonctions d'onde, les transitions directes bande à bande sont interdites à $\vec{k}_o$ dans l'approximation dipolaire, l'absorption est alors beaucoup plus faible et croît comme $(\hbar\omega - \mathcal{E}_g)^{3/2}$.

3. THEORIE DE L'EXCITON

Dans ce qui précède on n'a envisagé que les transitions bande à bande correspondant à la formation de paires électron-trou libres (c'est-à-dire qu'on a négligé l'attraction entre le trou positif et l'électron). Mais si l'on tient compte de cette attraction, l'énergie d'excitation du cristal est inférieure à la largeur $\mathcal{E}_g$ de la bande interdite et il y a formation d'excitons (ou états excités du cristal) correspondant à des paires électron-trou liées par leur interaction coulombienne. Comme dans le cas des atomes, une transition bande à bande dans un solide peut alors être considérée comme due à la formation d'un exciton ionisé. Il en résulte que l'absorption optique a lieu à une énergie inférieure à la largeur $\mathcal{E}_g$, et on observe dans le spectre optique des raies d'absorption excitoniques au voisinage du bord d'absorption fondamentale (singularité M_o, correspondant à un minimum entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction).

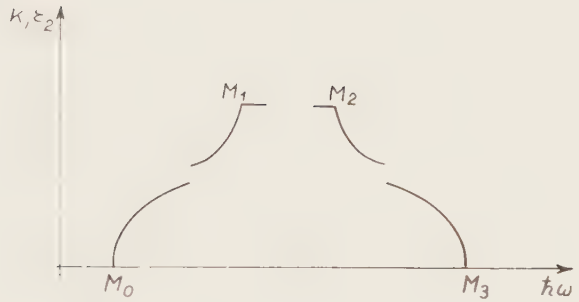


Figure I.2 - Singularités de Van Hove.

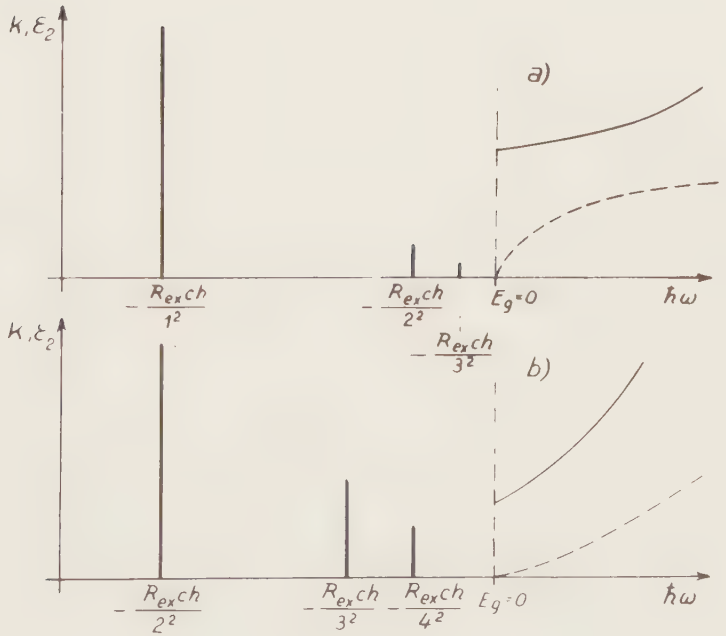


Figure I.3 - a) Transitions directes permises (première classe)

b) Transitions directes défendues (deuxième classe)

—— (Interaction coulombienne) ---- (Transition bande à bande).

La formation d'excitons n'est d'ailleurs pas limitée au seuil d'absorption fondamentale, il peut s'en former entre un trou au sommet de la bande de valence et un électron près d'un minimum d'une bande de conduction plus élevée ou au voisinage d'un col de première ou deuxième espèce (excitons " hyperboliques ").

Etant donné que dans le présent mémoire on se limite à l'étude des spectres excitoniques de Cu_2O et CuCl au voisinage du bord fondamental, on ne considèrera que le cas d'excitons " paraboliques " associés à un point critique M_o (minimum). Ces raies excitoniques introduisent par conséquent des singularités supplémentaires dans les constantes optiques et peuvent donc être décelées par des mesures d'absorption ou de réflexion.

a) Rappel de la théorie de l'exciton non localisé

Dans les cristaux covalents que nous étudions, les excitons sont du type MOTT-WANNIER, c'est-à-dire que la paire électron-trou est faiblement liée et que les orbites d'excitons sont grandes ; c'est le modèle d'exciton non localisé. La théorie de l'exciton non localisé est bien connue depuis les travaux fondamentaux de Elliott [1], Haken [2], et Nikitine [3]. Cette théorie a été exposée dans de nombreux mémoires [3][4] et nous n'en rappellerons que les résultats essentiels.

Ce modèle de MOTT-WANNIER [5] conduit à une équation de Schrödinger simple à deux particules, analogue à celle de l'atome d'hydrogène, et les états excitoniques sont quantifiés. Cependant, on doit tenir compte de l'interaction de tous les atomes du réseau avec l'exciton en faisant intervenir la constante diélectrique du cristal.

Une analyse détaillée des propriétés de l'exciton, en particulier le calcul du profil de l'absorption, nécessite néanmoins une approche plus rigoureuse du problème.

On considère alors un réseau cristallin à N atomes, où chacun des N électrons est soumis à l'interaction des atomes ou ions, ainsi qu'à l'interaction des autres électrons. L'équation de Schrödinger à N électrons peut s'écrire :

$$\left[\sum_{i=1}^{N} - \frac{\hbar^2}{2m_o} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} V(\vec{r}_i) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \mathcal{E} \psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) \qquad \text{I.15}$$

Wannier et Elliott [6] ont montré que l'effet moyen de l'interaction mutuelle entre les électrons se réduit à une interaction coulombienne entre l'électron et le trou, c'est-à-dire que :

$$\sum_{i>j}^{N} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \simeq - \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_t|} \qquad \text{I.16}$$

Mott [5] a postulé d'introduire une constante diélectrique et Haken et Schottky [7] ont déduit une forme explicite pour cette constante à l'aide de la théorie à N corps.

Remarque

Dans cette approximation, on néglige les interactions d'échange qui sont de courte portée, et qui introduisent des termes d'énergie supplémentaires dans l'équation de Schrödinger. Dans les états excitoniques fortement liés (orbites de faibles rayons) des forces supplémentaires apparaissent entre les spins de l'électron et du trou, dues principalement à ces termes d'échange.

Dans le cas d'un exciton, cette énergie d'échange est proportionnelle à la probabilité $|\phi(o)|^2$ de trouver l'électron et le trou sur le même atome, multipliée par l'énergie d'échange atomique J :

$$\Delta = B\ |\phi(o)|^2 . J \qquad \text{I.17}$$

Ce terme d'énergie supplémentaire est en général très faible (de l'ordre de quelques cm^{-1}) et donc négligeable. Néanmoins, ce terme peut jouer un rôle important dans l'interprétation des effets Stark et Zeeman des spectres optiques des solides.

Dans la théorie des bandes, l'état fondamental du cristal est représenté par un déterminant de fonctions de Bloch (ou de Wannier) de la bande de valence. Si le cristal est excité par absorption de lumière, la fonction d'onde excitonique est obtenue en remplaçant ces fonctions localisées par des fonctions de Bloch, mais appartenant à des bandes différentes, alors

$$\Psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N) = \sum_{\vec{k}_e,\vec{k}_t} f(\vec{k}_e,\vec{k}_t) \cdot B(\vec{k}_e,\vec{k}_t) \qquad \text{I.18}$$

où $B(\vec{k}_e,\vec{k}_t)$ est un déterminant de fonctions de Bloch dans lequel un électron de vecteur d'onde $\vec{k}_t$ quitte la bande de valence pour aller dans la bande de conduction avec le vecteur d'onde $\vec{k}_e$. Dans l'hypothèse que les bandes de valence et de conduction sont sphériques avec des extréma à $\vec{k} = 0$ et $\vec{k}$ suffisamment petit, la fonction d'onde $f(\vec{k}_e,\vec{k}_t)$ peut être reliée à une fonction d'onde excitonique à deux particules par la relation :

$$\Psi_{exc}(\vec{r}_e,\vec{r}_t) = \frac{1}{V_o} \sum_{\vec{k}_e,\vec{k}_t} f(\vec{k}_e,\vec{k}_t)\, e^{(-i\vec{k}_e.\vec{r}_e + i\vec{k}_t.\vec{r}_t)} \qquad \text{I.19}$$

Cette fonction excitonique $\psi_{exc}(\vec{r}_e,\vec{r}_t)$ vérifie dans l'approximation de masse effective, l'équation de Schrödinger à deux particules:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_t}\nabla_t^2 - \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_t|} \right] \psi_{exc}(\vec{r}_e,\vec{r}_t) = \mathcal{E}\,\psi_{exc}(\vec{r}_e,\vec{r}_t) \qquad \text{I.20}$$

En introduisant un système de coordonnées lié au centre de gravité, l'équation (I.20) admet pour solution

$$\Psi_{exc}(\vec{r}_e,\vec{r}_t) = \frac{1}{\sqrt{V_o}}\, e^{i\vec{K}.\vec{R}}\, \phi_{nlm}(\vec{r}) \qquad \text{I.21}$$

où

$$\vec{R} = \frac{m_e\vec{r}_e + m_t\vec{r}_t}{m_e + m_t}$$

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_t$$

$$\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}_t$$

$$\vec{k} = \frac{1}{2}(\vec{k}_e + \vec{k}_t)$$

La fonction d'onde $\Phi_{nlm}(\vec{r})$ vérifie alors l'équation réduite :

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + \frac{e^2}{r}\right]\phi_{nlm}(\vec{r}) = \mathcal{E}^{o}_{n}\phi_{nlm}(\vec{r}) \qquad \text{I.22}$$

où $\phi_{nlm}(\vec{r})$ est la fonction hydrogénoïde du mouvement relatif de l'électron et du trou (ou fonction enveloppe de l'exciton).

$$\mathcal{E}^{o}_{n} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2 n^2} = -\frac{R_{exc}ch}{n^2} \qquad \text{I.23}$$

avec $$\mu = \frac{m_e m_t}{m_e + m_t}$$

$$R_{exc} = R_o \frac{\mu}{m_o \varepsilon^2}$$

Les rayons d'orbites excitoniques sont donnés par:

$$r_{exc} = a_o \frac{\varepsilon m_o}{\mu} n^2 \qquad \text{I.24}$$

où a_o est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

b) Classification des spectres excitoniques

En développant autour de $\vec{K} = o$ l'élément de matrice M de probabilité de création d'un exciton, Elliott [1] et Nikitine [3] ont montré l'existence de plusieurs classes de transitions excitoniques (dans l'approximation dipolaire électrique).

- Spectres de première classe

Ces spectres sont obtenus lorsque le premier terme du développement de l'élément de matrice M est différent de zéro, et correspondent à des transitions à $\vec{K} = o$ et $\Delta\vec{K} = o$ ($\vec{K}$ est le vecteur d'onde de l'exciton). Dans ce cas M n'est différent de zéro que si $\phi_{nlm}(\vec{r})$ est une fonction d'onde S (l = o), et seuls des excitons S sont créés. L'élément de matrice M s'écrit alors

$$M = \langle \overline{V_o}\phi_{nlm}(0)\left|\, u^*_{v,o}\right|\vec{\cdot}\,\vec{V}_r\left|u_{c,o}\right\rangle \qquad \text{I.25}$$

où $u_{v,\vec{k}}$ et $u_{c,\vec{k}}$ désignent les fonctions de Bloch des bandes de valence et de conduction.

L'intensité d'oscillateur par cellule élémentaire, proportionnelle au carré de l'élément de matrice M est alors

$$f = \frac{\hbar}{\pi m_o \nu c}|M|^2 = \frac{\hbar}{\pi m_o \nu c} V_o \phi^2_{nlm}(0) . |\langle u^*_{v,o}|\vec{\varepsilon}.\vec{\nabla}_r|u_{c,o}\rangle|^2 \qquad \text{I.26}$$

ou $$\phi^2_{nlm}(0) = \frac{1}{\pi r^3_{exc} n^3} = \frac{1}{\pi a^3_o} \cdot \left(\frac{\mu}{m_o \varepsilon}\right)^3 \cdot \frac{1}{n^3}$$

d'où finalement $$f = C_1 \left(\frac{\mu}{m_o \varepsilon}\right)^3 \cdot \frac{1}{n^3} \qquad \text{I.27}$$

Les raies excitoniques sont alors classées en série suivant la formule ci-dessous,et l'intensité de ces raies décroît en $\frac{1}{n^3}$:

$$\nu = \nu_\infty - \frac{R_{exc}}{n^2} \qquad \text{I.28}$$

où n = 1, 2, 3, ...

- Spectres de deuxième classe

Ces spectres sont obtenus lorsque le premier terme du développement de l'élément de matrice M (I.8) est nul, et le deuxième terme différent de zéro, c'est-à-dire pour $\vec{K} \neq o$ mais petit ($\Delta\vec{K} = o$). Dans ce cas M n'est différent de zéro que si $\phi_{nlm}(\vec{r})$ est une fonction d'onde P (l = 1), et seuls des excitons P sont alors créés.
L'élément de matrice correspondant s'écrit

$$M = \sqrt{V_o}\left|\frac{\partial \phi_{nlm}}{\partial r}\right|_{\vec{r}=o} \cdot \left[\nabla_{\vec{k}}\langle u_{v,\vec{k}}|\vec{\varepsilon}.\nabla_{\vec{r}}|u_{c,\vec{k}}\rangle\right] \qquad \text{I.29}$$

L'intensité d'oscillateur est définie par

$$f = \frac{\hbar}{\pi m_o \nu c}|M|^2$$

avec $$\left|\frac{\partial \psi_{nlm}}{\partial r}\right|^2_{\vec{r}=o} = \frac{1}{3\pi a_o^5}\left(\frac{\mu}{m_o \varepsilon}\right)^5 . \frac{n^2-1}{n^5}$$

On a finalement

$$f = C_2 \left(\frac{\mu}{m_o \varepsilon}\right)^5 . \frac{n^2-1}{n^5} \qquad \text{I.30}$$

La série excitonique prend la forme suivante :

$$\nu = \nu_\infty - \frac{R_{exc}}{n^2} \qquad \text{I.31}$$

avec n = 2, 3, ..

Les intensités des raies excitoniques dans un spectre de deuxième classe sont environ 10^3 plus faibles que dans un spectre de première classe, et de même la décroissance de leur intensité avec le nombre quantique n est moins rapide (figure I.3).

- Transitions indirectes

En plus de ces transitions directes liées à l'absorption seule de photons, des transitions indirectes ($\vec{K} \neq o$) vers un niveau excitonique avec simultanément absorption de photons et émission ou absorption de phonons sont possibles. Ces transitions indirectes se manifestent dans les spectres par des fonds continus d'absorption limités par deux bords à :

$$\nu_i = \nu_\infty - \frac{R_{exc}}{n^2} \pm \nu_{phon} \qquad \text{I.32}$$

Dans le cas de transitions faiblement défendues (exciton P) par exemple, l'absorption K dans ces fonds continus est proportionnelle à $(\nu - \nu_i)^{1/2}$.

c) Absorption continue en présence d'excitons

Le profil de l'absorption bande à bande (fonds continus du type M_c) étudié au paragraphe précédent, est modifié au voisinage de $\nu = \nu_\infty$ par la présence d'excitons.

En fait, au voisinage du bord d'absorption ($\nu = \nu_\infty$) les raies de nombre quantique élevé se superposent pour donner un fond continu d'absorption (pseudo-continuum) auquel se raccroche le fond continu vrai (absorption fondamentale) dû aux transitions bande à bande.

Elliott [1] a calculé le profil de ces fonds continus dans le cas de transitions permises (spectres de première classe) et de transitions faiblement défendues (spectres de deuxième classe), au voisinage d'un point critique M_o (voir figure I.3).

- Spectres de première classe

Le pseudo-continuum dû au recouvrement des raies de nombre quantique élevé est donné par

$$K \propto |M|^2 . N_d(\mathcal{E}) \qquad \text{I.33}$$

pour $\nu < \nu_\infty$

où $N_d(\mathcal{E}) = \frac{2}{N V_o} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial n}\right)^{-1}$ est la densité des états d'énergie, M est l'élément de matrice (I.8), et $\mathcal{E} = h\nu - \mathcal{E}_g$. On constate que K est indépendant de l'énergie.

Dans le fond continu vrai, le coefficient d'absorption est égal à

$$K \propto \frac{e^{\pi\beta}\mathcal{E}^{1/2}}{\mathrm{sh}\,\pi\beta} \qquad \text{I.34}$$

pour $\nu > \nu_\infty$

Pour des énergies très grandes, $\beta \to 0$, et K devient proportionnel à $\mathcal{E}^{1/2}$ c'est-à-dire $(h\nu - \mathcal{E}_g)^{1/2}$ en accord avec la formule (I.14).

- Spectres de deuxième classe

Elliott [1] a montré que dans ce cas le coefficient d'absorption du pseudo-continuum est donné par

$$K \propto \left(1 + \frac{\mathcal{E}}{ch R_{exc}}\right) \qquad \text{I.35}$$

pour $\nu < \nu_\infty$

et dans le fond continu vrai, le coefficient d'absorption est maintenant égal à

$$K \propto \frac{\beta(1 + \beta^2)e^{\pi\beta}\mathcal{E}^{3/2}}{\mathrm{sh}\,\pi\beta} \qquad \text{I.36}$$

pour $\nu \quad \nu_\infty$

Lorsque $\mathcal{E} = h\nu > \mathcal{E}_g$, on retrouve la loi de variation en $(h\nu - \mathcal{E}_g)^{3/2}$ prévue pour des transitions faiblement interdites.

Ces calculs du profil d'absorption en présence d'excitons ont été étendus plus tard par Velicky et Sak [8] à d'autres types de points critiques (M_1, M_2, M_3).

Les lois de variation de K pour ces deux types de spectres (première et deuxième classe) sont représentées figure I.3. en tenant compte d'une part de l'interaction électron-trou (transition excitonique) et d'autre part en négligeant cette interaction (transition bande à bande).

Les spectres excitoniques de Cu_2O et CuCl étudiés dans ce mémoire illustrent parfaitement ces différentes propriétés et confirment les principaux résultats de la théorie de l'exciton.

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE DU CRISTAL PERTURBE PAR UN CHAMP ELECTRIQUE

1. INTRODUCTION

Si un cristal est soumis à une perturbation externe, champ électrique $\vec{E}$ par exemple, l'effet de la perturbation décrit par un potentiel perturbateur $(e\vec{E}.\vec{r})$ s'ajoute au champ moyen des ions constituant le cristal. De ce fait, le champ électrique détruit la symétrie du cristal puisqu'il ajoute à l'Hamiltonien H_o du cristal non perturbé, un terme supplémentaire $H' = e\vec{E}.\vec{r}$ d'énergie potentielle, qui n'est pas invariant par rapport à toutes les opérations de symétrie du cristal non perturbé (symétrie de translation et opérations de symétrie du cristal non perturbé). Il y a réduction de la symétrie du cristal en présence d'un champ électrique. Dans le cas de cristaux cubiques caractérisés par une isotropie complète à champ nul, ce fait est particulièrement intéressant dans l'étude des propriétés optiques en lumière polarisée. En effet, le champ électrique définit alors une direction de symétrie privilégiée dans ces cristaux et ceci se traduit par une anisotropie des propriétés optiques selon les directions de propagation et de polarisation de la lumière.

L'application d'un champ électrique à un solide entraîne des modifications dans les constantes optiques, et ces modifications peuvent être reliées à la structure des bandes électroniques du cristal. Des variations importantes de ces constantes optiques en présence d'un champ électrique sont prévues au voisinage de points critiques dans la structure de bandes ou à d'autres singularités dans la densité d'états, telles que des excitons. De nombreux calculs théoriques sur l'absorption d'un solide en présence d'un champ électrique ont été effectués. Ces travaux théoriques et expérimentaux ont principalement porté sur les effets du champ électrique sur les transitions bande à bande [9-18] et sur les transitions excitoniques [19-20], au voisinage des différentes singularités de Van Hove.

Les effets du champ sur les bandes d'énergie du cristal ou " effet Stark " du cristal, ont été peu étudiés jusqu'à présent, sauf pour les cristaux ferroélectriques et paraélectriques, où des distorsions importantes du réseau cristallin sont prévues [21][22]. Cependant, l'application d'un champ électrique à un cristal peut entraîner une levée de dégénérescence des bandes d'énergie de ce cristal et en particulier des bandes de conduction et de valence. Dans ce cas, il peut y avoir déplacement ou décomposition des bandes d'énergie ; ces effets ont été discutés théoriquement par Frova et al.[22], Brews [23] et Enderlein et al.[24].

La dégénérescence de ces bandes d'énergie peut déjà être levée partiellement par des facteurs indépendants du champ électrique, tels que l'interaction spin-orbite par exemple.

Nous ne considérons dans ce mémoire que trois effets principaux du champ électrique sur les propriétés optiques d'un cristal semi-conducteur, à savoir :

- l'effet d'un champ électrique sur les transitions directes bande à bande ou effet Franz-Keldysh
- l'effet d'un champ électrique sur les transitions excitoniques
- l'effet d'un champ électrique sur des cristaux ne possédant pas de centre de symétrie, effet Pockels et effet Stark sur les bandes du cristal.

Les deux premiers effets concernent l'étude de l'influence d'un champ électrique sur le mouvement relatif de l'exciton et du trou. Selon que la paire électron-trou est libre ou liée par l'interaction coulombienne, on étudie l'effet Franz-Keldysh des transitions bande à bande ou l'effet du champ électrique sur les excitons (effet électrooptique, effet Stark, ...).

Le dernier effet décrit l'influence du champ électrique sur des cristaux cubiques (ex. CuCl) ne possédant pas de centre de symétrie, et englobe l'effet du champ sur les bandes de valence, ainsi que l'effet Pockels dû à une électrobiréfringeance linéaire du cristal (effets électrooptiques).

D'autres effets électrooptiques, tels que l'électrostriction, la piézoélectricité, ne sont pas considérés, étant donné que dans les cristaux que nous étudions (Cu_2O et CuCl) ces effets

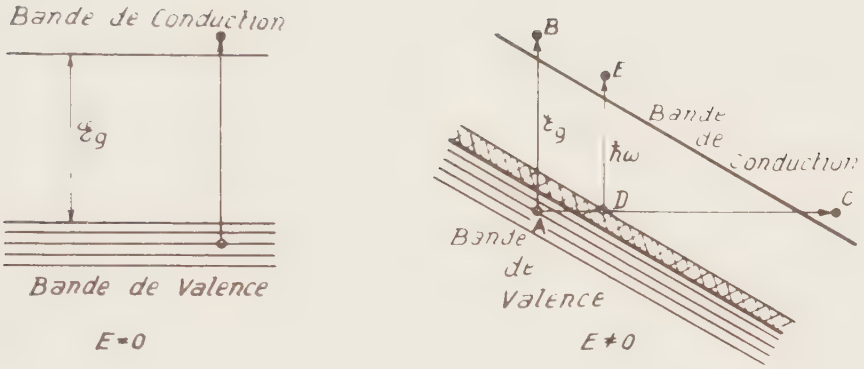


Figure II.1 - Effet du champ électrique sur le bord d'absorption.

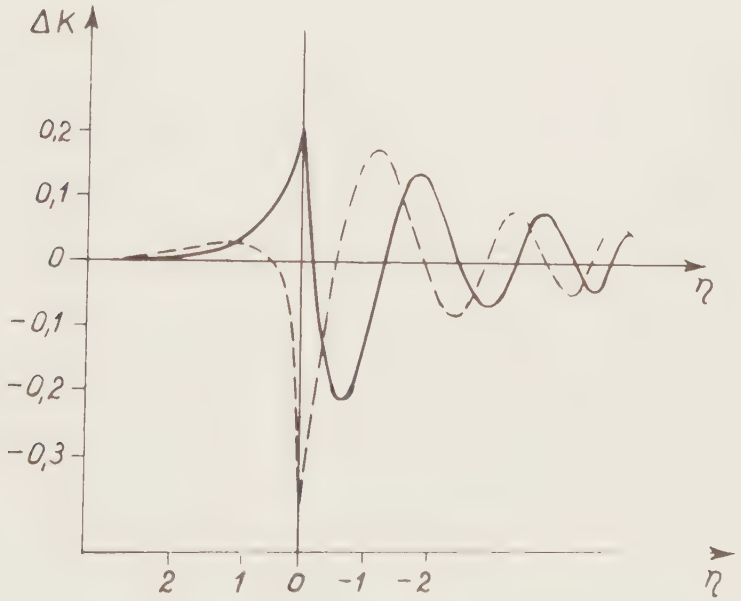


Figure II.2a - Fonctions électrooptiques (d'après Aspnès[18])
—— F(η) et ---- G(η)

sont inexistants ou négligeables dans les phénomènes observés.

2. EFFET FRANZ-KELDYSH

a) Généralités

En l'absence de toute perturbation, les cristaux isolants et semi-conducteurs sont transparents jusqu'à une certaine énergie de photon $\hbar\omega_\infty$, au delà de ce seuil d'énergie l'absorption du cristal croît rapidement. Cette augmentation subite et continue de l'absorption du cristal résulte d'une transition électronique bande à bande par absorption d'énergie lumineuse.

L'influence d'un champ électrique sur ce bord d'absorption fondamentale a été étudiée pour la première fois par Franz [9] et Keldysh [10]. D'après ces auteurs, l'absorption doit alors avoir lieu pour des énergies de photons inférieures à la largeur $\mathcal{E}_g$ de la bande interdite ($\hbar\omega < \mathcal{E}_g$ où $\mathcal{E}_g = \hbar\omega_\infty$), et par conséquent, le bord d'absorption fondamentale est alors déplacé vers les petites énergies ou grandes longueurs d'onde.

Qualitativement, cet effet Franz-Keldysh résulte d'un rétrécissement de la largeur de la bande interdite et s'explique de la façon suivante. Le champ électrique détruit la symétrie de translation du cristal (au moins dans la direction du champ) puisqu'il ajoute à l'Hamiltonien du cristal un terme $e\vec{E}.\vec{r}$ qui n'est pas invariant par translation. Ce terme perturbateur a pour conséquence de déplacer l'origine des énergies avec $\vec{r}$, et entraîne une inclinaison des bandes d'énergie du cristal (figure II.1).

Un électron situé en A dans la bande de valence ne peut arriver directement en un point C de la bande de conduction, parce qu'il devrait escalader une barrière de potentiel ABC. Mais cet électron a une probabilité très grande dans le champ de pénétrer en D à une courte distance à l'intérieur de la bande interdite. L'absorption d'un photon $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$ à partir de cet état D qui fait passer un électron du point D au point E donne lieu à une augmentation du coefficient d'absorption et entraîne un déplacement du bord d'absorption fondamentale vers les petites énergies.

L'étude théorique de cet effet a été développée tout d'abord par Franz et Keldysh, d'où le nom d'effet Franz-Keldysh. Ces auteurs ont montré d'une part que le bord d'absorption se dé-

place vers les petites énergies et que d'autre part, l'absorption vers les petites énergies se termine en exponentielle. Leurs résultats toutefois sont restreints aux transitions directes et aux énergies de photons inférieures au bord d'absorption. Ensuite Tharmalingam [11] et Callaway [12] ont étendu ces calculs dans l'approximation du modèle à un électron en utilisant les propriétés des fonctions d'Airy dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

En particulier Tharmalingam [11] a calculé le profil de l'absorption en présence du champ électrique pour des transitions directes permises et défendues, au voisinage de bords d'absorption paraboliques (point critique M_o).

Callaway [12] a montré qu'on doit également observer, en plus des effets prévus par Franz et Keldysh, une absorption oscillante au voisinage de la limite d'absorption tant vers les petites que les grandes énergies. En particulier, au-dessus du bord d'absorption, l'observation d'oscillations périodiques en fonction du champ électrique est une preuve de l'existence de niveaux électroniques discrets (niveaux " Stark " ou " Wannier ") dans le système de bandes d'énergie, analogues aux niveaux magnétiques de Landau.

Ces calculs ont été étendus au cas des transitions indirectes par Penchina [13], Chester et Fritsche [14], et Yacoby [15].

Plus tard, Philips [16] et Seraphin [17] ont discuté l'effet du champ électrique sur des transitions bande à bande " hyperboliques " au voisinage de points critiques M_1 et M_2.

Toute cette série de travaux ont conduit Aspnès [18] à grouper dans une théorie unifiée, les effets d'un champ électrique de direction arbitraire sur les différents types de points critiques (M_o, M_1, M_2, M_3).

b) Théorie succincte de l'effet Franz-Keldysh

Nous discuterons et rappellerons très brièvement les principaux résultats de la théorie de Tharmalingam et Aspnès, basée sur la résolution de l'équation de masse effective de l'électron et du trou au voisinage d'un point critique et en présence d'un champ électrique. Dans cette équation, on néglige

l'interaction électron-trou, c'est-à-dire les excitons.

Dans le cas le plus général de masses effectives non isotropes, cette équation par rapport aux axes principaux du tenseur de masse effective réduite, est de la forme

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2\mu_x} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_y} \cdot \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_z} \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} + e\vec{E}.\vec{r} \right] \Phi(\vec{r}) = \mathcal{E} \Phi(\vec{r}) \qquad \text{II.1}$$

où $\vec{r}$ est la coordonnée relative de l'électron et du trou, $\vec{E}$ le vecteur champ électrique dans la direction $\vec{r}$, et la masse effective réduite est définie par

$$\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{m_e^i} + \frac{1}{m_t^i}$$

où i = x, y, z

La solution $\Phi(\vec{r})$ de l'équation II.1 peut s'écrire comme le produit de trois fonctions d'onde $\Phi(r_i)$:

$$\Phi(\vec{r}) = C_x C_y C_z \, Ai(-\xi_x) \, Ai(-\xi_y) \, Ai(-\xi_z) \qquad \text{II.2}$$

Si l'on pose : r_i = x, y, ou z et $E_i = E_x$, E_y, ou E_z, alors $\Phi(r_i)$ satisfait à l'équation ci-dessous

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + eE_i r_i \right] \Phi(r_i) = \mathcal{E}_i \Phi(r_i) \qquad \text{II.3}$$

où $\mathcal{E}_i$ désigne l'énergie associée à la coordonnée r_i.
D'autre part, du fait de la séparation des variables x, y, z, dans l'expression II.2 de $\Phi(\vec{r})$, l'énergie totale $\mathcal{E} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y + \mathcal{E}_z$.
Moyennant le changement de variables :

$$\xi_i = \frac{\mathcal{E}_i}{\hbar\theta_i} + r_i \hbar^{-2/3} \cdot (2\mu_i eE_i)^{1/3} \qquad \text{II.4}$$

$$\text{avec } \theta_i = \left(\frac{e^2 E_i^2}{2\hbar\mu_i} \right)^{1/3}$$

l'équation II.3 se réduit à l'équation :

$$\frac{d^2\Phi(\xi_i)}{d\xi_i^2} = -\xi_i\Phi(\xi_i) \qquad \text{II.5}$$

L'équation II.5 est l'équation de définition de la fonction d'Airy, Ai(ξ). La solution de l'équation II.5 est :

$$\Phi(\xi_i) = C_i Ai(-\xi_i) \qquad \text{II.6}$$

où $C_i = \frac{N(eE_i)^{1/2}}{\pi\hbar\theta_i}$ et N est une constante de normalisation des fonctions d'Airy.

Connaissant à présent la solution $\Phi(\vec{r})$ de l'équation de Schrödinger II.1, on obtient directement l'expression du coefficient d'absorption K en présence du champ électrique en portant $\Phi(\vec{r})$ dans l'équation de définition du coefficient K.

En utilisant le formalisme d'Elliott [1], le coefficient d'absorption K est donné par :

$$K = \frac{4\pi^2e^2}{ncm^2\omega} \sum_i |M_{if}|^2 \cdot \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i - \hbar\omega)$$

La somme Σ peut être remplacée par la densité $S(\hbar\omega)$ par unité de volume, des états d'énergie séparés de $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i = \hbar\omega$, d'où :

$$K = \frac{4\pi^2e^2}{ncm^2\omega} \cdot |M_{if}|^2 \cdot S(\hbar\omega) \qquad \text{II.7}$$

où M_{if} désigne l'élément de matrice de transition électronique entre les états d'énergie $\mathcal{E}_i$ et $\mathcal{E}_f$, et la fonction δ stipule la conservation de l'énergie ($\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i = \hbar\omega$). Les expressions de ces éléments de matrice M ont été calculées au chapitre I pour les spectres de première classe (transitions permises) et de deuxième classe (transitions faiblement défendues).

En se basant sur les propriétés des fonctions d'Airy $\Phi(\vec{r})$, Aspnès [18] a calculé les différentes expressions du coef-

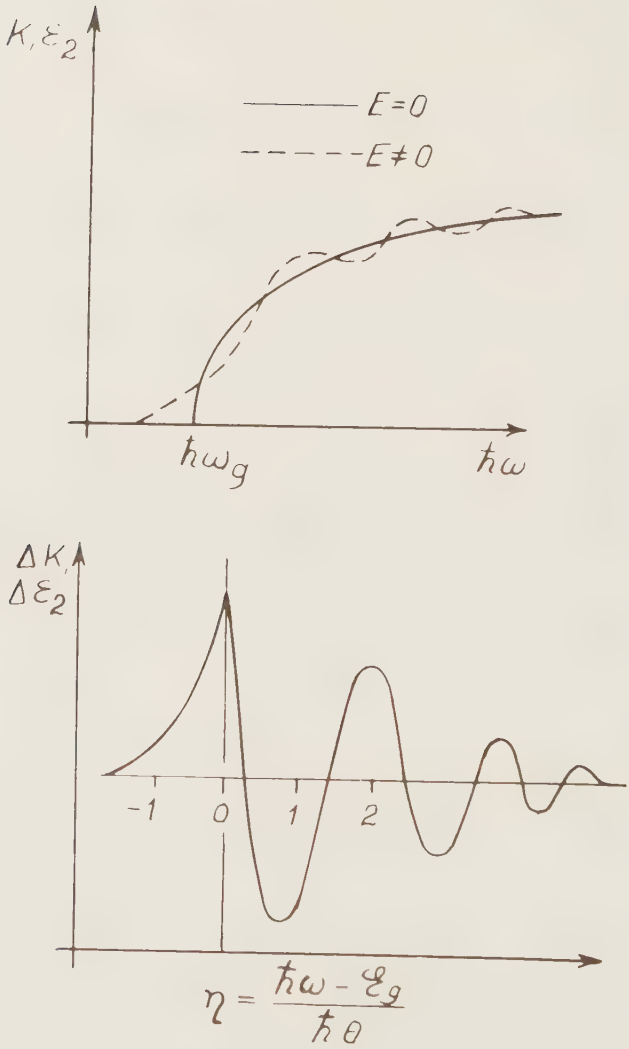


Figure II.2b - Effet d'un champ électrique sur un bord parabolique M_o.

ficient d'absorption K pour les transitions bande à bande directes et permises autour des quatre types de points critiques (M_o, M_1, M_2, M_3). Cet auteur a montré que les structures des signaux électrooptiques dans la méthode différentielle, associées à ces points critiques sont complètement décrites par les fonctions électro-optiques F(η) et G(η).

Les variations $\Delta K = \Delta K(\omega,E) = K(\omega,E) - K(\omega, 0)$ du coefficient d'absorption en présence du champ électrique $\vec{E}$ sont alors représentées par :

$$\Delta K(\omega, E) = \pm R\theta^{1/2} F(\eta) \qquad \text{pour } M_o, M_3$$
$$\Delta K(\omega, E) = \mp R\theta^{1/2} G(\eta) \qquad \text{pour } M_1, M_2 \qquad \text{II.8}$$

Les fonctions électrooptiques sont définies à partir des fonctions d'Airy et représentées figure II.2a.
η est une variable sans dimension définie par :

$$\eta = \pm \frac{(\hbar\omega - \mathcal{E}_g)}{\hbar\theta}$$

et
$$R = \frac{2e^2C_1^2}{\hbar\omega cm^2}\left(\frac{8\mu_x\mu_y\mu_z}{\hbar^3}\right)^{1/2} \qquad \text{II.9}$$

Pour une transition bande à bande au voisinage d'un point critique M_o :

$$\Delta K = R\theta^{1/2} F(\eta) \qquad \text{II.10}$$

Les effets d'un champ électrique sur un tel bord parabolique sont représentés figure II.2b. L'allure de la structure différentielle de cette figure est caractéristique d'un point critique M_o. Les observations suivantes peuvent être faites :

- La limite d'absorption $\hbar\omega = \mathcal{E}_g$ a lieu près du premier pic positif
- Pour des énergies inférieures à cette limite d'absorption, $\eta < o$ (c'est-à-dire $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$), le coefficient d'absorption

tend vers la forme asymptotique :

$$\Delta K(\omega, E) = C_o \exp\left[C_o' \frac{(\mathcal{E}_g - \hbar\omega)^{3/2}}{eE}\right] \qquad I.11$$

ou

$$\log \Delta K = C_o' \frac{(\mathcal{E}_g - \hbar\omega)^{3/2}}{eE} + \log C_o \qquad I.12$$

Ainsi, la connaissance de $\mathcal{E}_g$, E, et de la courbe ΔK en fonction de ω, permet de déterminer, à partir d'une analyse des pentes de la courbe II.12, la masse effective réduite μ intervenant dans la constante $C_o' = -\frac{4}{3}\left(\frac{2\mu}{\hbar}\right)^{1/2}$.
D'autre part, on retrouve la queue d'absorption exponentielle vers les petites énergies déjà prévue par Franz et Keldysh.

- Pour des énergies supérieures à $\mathcal{E}_g$, $n \neq o$ (c'est-à-dire $\hbar\omega > \mathcal{E}_g$), on observe en plus des structures oscillantes. Ces oscillations ont été mises en évidence expérimentalement dans le Ge, Si, GaAs [67][68].

- L'amplitude de ces oscillations devrait croître en $E^{1/3}$ lorsque le champ E augmente.

- La distance entre les maximums de ces oscillations ou la distance entre les passages à zéro devrait croître suivant une loi en $E^{2/3}$.

Ainsi ces différentes propriétés caractéristiques d'un point critique doivent permettre :

- d'identifier des structures électrooptiques associées à une transition bande à bande

- et de différencier ces structures par rapport aux structures différentielles associées à des excitons.

3. EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LES EXCITONS

Dans le paragraphe précédent relatif à l'effet du champ électrique sur les transitions bande à bande (ou effet Franz-Keldysh) on n'a pas tenu compte de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, c'est-à-dire des excitons. Ces calculs, basés sur l'approximation d'une particule indépendante ne sont applicables que si l'énergie de la paire électron-trou dans le champ

est plus grande que l'énergie de liaison de l'exciton (exemple Ge, Si, GaAs ...). D'autre part, on a vu au chapitre I que la présence d'excitons modifie considérablement le continuum d'absorption au voisinage de la limite d'absorption. Ceci est de nature à perturber l'allure des structures électrooptiques associées à des transitions bande à bande, et par conséquent ces effets d'excitons doivent être pris en considération dans l'analyse des résultats expérimentaux.

L'importance de ces effets d'excitons dans les spectres d'électroabsorption et réflexion a été soulignée par de nombreux auteurs, en particulier par Vrehen [25], Handler [26], Cardona [27] et Nikitine [28].

L'effet d'un champ électrique sur les spectres d'absorption excitoniques a fait l'objet d'études plus ou moins détaillées dans le cas de Cu_2O [29][30], en utilisant une méthode de détection classique. En particulier, dans le cas de Cu_2O, Haken [31] a expliqué qualitativement par une théorie de perturbations la plupart des effets observés dans les spectres d'absorption excitoniques en présence d'un champ électrique.

Plus récemment, l'effet d'un champ électrique sur les excitons a été discuté plus en détail par Duke et Alferieff [19], Ralph [20], Enderlein [24] et Redfield [32]. Ces auteurs ont procédé à la résolution numérique de l'équation de Schrödinger complète, soit en utilisant un modèle de potentiel (Duke et Alferieff), soit en procédant à l'intégration numérique directe (Ralph, Redfield).

Peu de travaux expérimentaux sur les spectres excitoniques perturbés par un champ électrique,et utilisant une méthode de détection différentielle ont été réalisés jusqu'à présent, mis à part les travaux de Nikitine, Deiss et Daunois [33], de Snavely [34], de Gutsche et Lange [35] et plus récemment de Gähwiller [36] et Sobolev [37].

a) Théorie des perturbations

Lorsqu'un cristal est soumis à un champ électrique $\vec{E}$, il faut tenir compte d'un terme supplémentaire d'énergie potentielle $e\vec{E}.\vec{r}$. Haken [31] a montré que les fonctions d'onde de l'état fondamental Φ_o et celle de l'état excitonique Φ_{exc} s'écrivent toujours à l'aide de déterminants de fonctions de Bloch, toutefois la fonc-

tion d'onde enveloppe $\Phi_{exc}(\vec{r})$ satisfait à présent à l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{r}) + eE.z \right] \Phi_{exc}(\vec{r}) = \mathcal{E}_n \Phi_{exc}(\vec{r}) \qquad \text{II.13}$$

où E est l'intensité du champ électrique $\vec{E}$, dirigé suivant Oz, et $V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon r}$ est le potentiel d'attraction entre l'électron et le trou qui tient compte de l'environnement cristallin, par l'introduction de la constante diélectrique.

Si le champ électrique est nul ($\vec{E} = o$), l'équation II.13 se réduit à une équation analogue à celle de l'atome d'hydrogène, et les fonctions d'onde $\Phi_{exc}(\vec{r})$ sont des fonctions d'onde hydrogénoïdes $\Phi^o_{nlm}(\vec{r})$ décrites par trois nombres quantiques, principal n, orbital l, et magnétique m. Ces fonctions d'onde $\Phi^o_{nlm}(r,\theta,\phi)$ sont de la forme :

$$\Phi^o_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)\ Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad \text{II.14}$$

où $Y_{lm}(\theta,\phi) = P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$ sont les harmoniques sphériques et $P_l^m(\cos\theta)$ les polynômes de Legendre.
Les niveaux d'énergie forment une suite discrète, et l'énergie de liaison des excitons est :

$$\mathcal{E}^o_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2} = -R_{exc}\frac{ch}{n^2} \qquad \text{II.15}$$

Ces niveaux d'énergie $\mathcal{E}^o_n$ sont dégénérés, et il y a en fait n^2 fonctions d'onde indépendantes correspondant à une valeur donnée de n. Ainsi par exemple, le niveau n = 2 est quatre fois dégénéré et décrit par les quatre fonctions d'onde Φ^o_{200}, Φ^o_{210}, Φ^o_{211} et $\Phi^o_{21\bar{1}}$ associées aux niveaux 2S, $2P_z$, $2P_x$ et $2P_y$.
Les rayons des orbites excitoniques sont donnés par :

$$r_{exc} = a_o \frac{\varepsilon m_o}{\mu} n^2 \qquad \text{II.16}$$

Il apparaît que ces rayons sont sensiblement plus grands

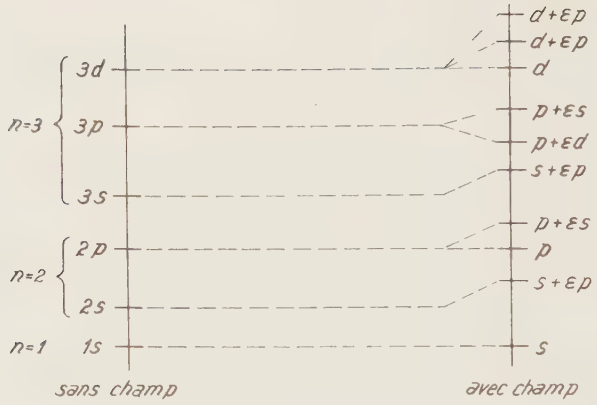
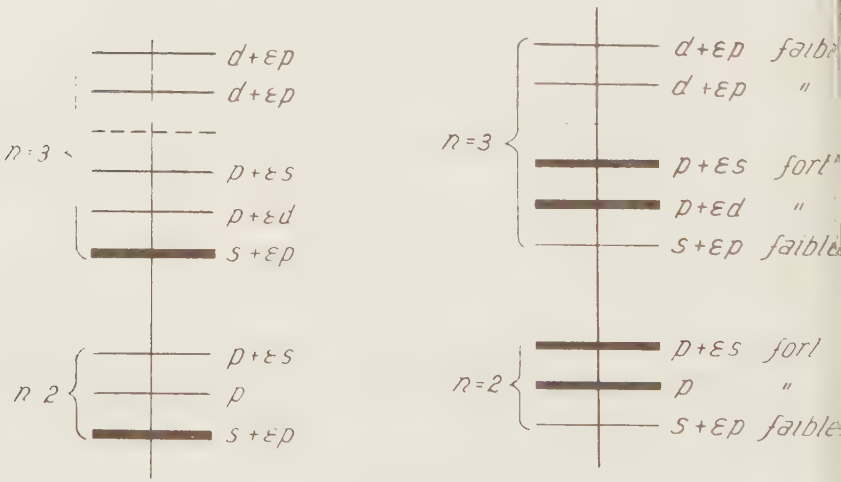


Figure II.3 - Effet d'un champ électrique sur les niveaux excitoniques non dégénérés [d'après H. Haken[31]].



a) b)

Figure II.4 - Probabilités de transitions en présence du champ électrique [d'après H. Haken[31]]

a) Spectre de première classe

b) Spectre de deuxième classe.

que le rayon a_o de la première orbite de l'atome d'hydrogène. En effet, ε est de l'ordre de 10 et $\frac{m_o}{\mu}$ de l'ordre de 2. D'autre part, les énergies de liaison des excitons sont 10^2 à 10^3 plus faibles que dans le cas des atomes. On peut donc prévoir que les excitons seront sensiblement perturbés par l'application d'un champ électrique relativement peu élevé. Or, Haken [38] a montré en tenant compte des vibrations optiques longitudinales du réseau que le terme d'énergie potentielle $V(\vec{r})$ est de la forme :

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon_o r} + \frac{e^2}{r}\left(\frac{1}{\varepsilon_o} - \frac{1}{\varepsilon_s}\right)\left(1 - \frac{e^{-u_1 r} + e^{-u_2 r}}{2}\right) \qquad \text{II.17}$$

où ε_o et ε_s sont les constantes diélectriques optique et statique respectivement, et

$$u_i = \left(\frac{2m_i \omega_o}{\hbar}\right)^{1/2} \qquad \text{II.18}$$

où ω_o est la pulsation optique longitudinale du réseau.

$$\text{Si :} \quad r >> u_i^{-1} \;,\; V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon_s r} \quad \text{(orbites de grands rayons)}$$
$$r << u_i^{-1} \;,\; V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon_o r} \quad \text{(orbites de petits rayons)} \qquad \text{II.19}$$

De ce fait, le potentiel excitonique $V(\vec{r})$ n'est jamais exactement coulombien, par suite de la variation de la polarisation du réseau suivant l'orbite excitonique considérée. Or les niveaux excitoniques d'énergie $\mathcal{E}_n^o$ sont dégénérés par rapport au nombre quantique orbital l, mais cette dégénérescence est levée lorsque le potentiel n'est pas exactement coulombien. Il en résulte que déjà en absence de tout champ appliqué, les niveaux excitoniques S, P, D ... sont séparés (cf. figure II.3).

En présence d'un champ électrique ($\vec{E} \neq o$), Haken [31] applique ensuite la méthode classique de perturbation de niveaux d'énergie non dégénérés.

Si la perturbation introduite par le champ électrique est faible [$eE.z << V(\vec{r})$] , cette théorie permet de calculer les

corrections d'énergie et les fonctions d'onde perturbées $\phi_{nlm}(\vec{r})$. La correction d'énergie $\Delta\mathcal{E}_i$ est au deuxième ordre dans le champ (effet quadratique), elle est donnée par la formule :

$$\Delta\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}^o_i = \sum_k \frac{|H_{ik}|^2}{\mathcal{E}^o_i - \mathcal{E}^o_k} \qquad \text{II.20}$$

où H_{ik} désigne l'élément de matrice de la perturbation électrique (eE.z) et $\mathcal{E}^o_i$, $\mathcal{E}^o_k$ sont les énergies des états i et k en absence de tout champ appliqué.

$$H_{ik} = eE \langle \phi^o_i | z | \phi^o_k \rangle = eE \langle i | z | k \qquad \text{II.21}$$

où $\langle i|$ et $|k\rangle$ désignent les fonctions d'onde des deux états d'énergie $\mathcal{E}^o_i$ et $\mathcal{E}^o_k$.

Le terme de perturbation eE.z étant de parité impaire, le champ électrique ne produit une hybridation que si les orbitales sont de parité différente. C'est-à-dire que les éléments de matrice H_{ik} ne sont différents de zéro ($H_{ik} \neq o$) que si les parités des fonctions d'onde ϕ^o_i et ϕ^o_k sont différentes.
Or, la parité I d'un état correspondant à une valeur donnée du nombre quantique orbital l est :

$$I = (-1)^l \qquad \text{II.22}$$

Donc les états correspondant à une valeur de l paire (ou impaire) sont pairs (ou impairs) et la perturbation électrique ne produit alors une hybridation des états que si $\Delta l = \pm 1$.
Les valeurs de ces éléments de matrice H_{ik} sont indiquées dans le tableau II.1. On remarque ainsi que les fonctions d'onde ϕ^o_{nS} et ϕ^o_{nD} s'hybrident avec les fonctions d'onde ϕ^o_{nP} , pour donner les fonctions d'onde perturbées :

$$\phi^o_{nS} + \alpha\phi^o_{nP_z} \quad \text{et} \quad \phi^o_{nD} + \alpha\phi^o_{nP} \qquad \text{II.23}$$

avec

$$\alpha = \frac{H_{SP,PD}}{\mathcal{E}^o_{nP} - \mathcal{E}^o_{nS,nD}} \qquad \text{II.24}$$

	1S	2S	$2P_x$	$2P_z$	3S	$3P_x$	$3P_z$	$3D_{xz}$	$3D_z$	4S	$4P_x$	$4P_z$	$4D_{xz}$	$4D_z$	5S
1S				0,75			0,3					0,18			
2S				3			1,78					0,74			
$2P_x$								2,12					0,76		
$2P_z$					0,54				2,45	0,22				0,88	0,13
3S							7,2					3,16			
$3P_x$								4,5					3,4		
$3P_z$									5,2	1,3				3,8	0,56
$3D_{xz}$											0,56				
$3D_z$												0,62			
4S												13,4			
$4P_x$													9,3		
$4P_z$														10,75	2,65
$4D_{xz}$															
$4D_z$															
5S															

Tableau II.1

Eléments de matrice H°_{ik} lorsque le champ électrique est parallèle à Oz.

et
$$H_{SP} = eE < nS|z|nP$$
$$H_{PD} = eE < nD|z|nP > \qquad \text{II.25}$$

et où les états nS(l = o), nD (l = 2) et nP (l = 1) sont de parité différente .

Dans l'évaluation des éléments de matrice du tableau II.1 nous avons tenu compte des hybridations multiples entre les niveaux d'énergie de nombres quantiques différents (n' ≠ n).

A partir de la formule II.20 de correction d'énergie d'un niveau initial $\mathcal{E}_i^o$, on obtient les déplacements des niveaux excitoniques en présence du champ. De même, les expressions II.23 donnant les fonctions d'onde perturbées Φ_{nlm} permettent de dériver les lois de variation de l'intensité d'oscillateur des raies excitoniques en fonction du champ appliqué.

Ces différents résultats déduits de la théorie des perturbations montrent que l'application d'un champ électrique produit une hybridation des états excitoniques. Ces hybridations modifient par conséquent les règles de sélection usuelles, et des transitions qui étaient défendues dans l'approximation dipolaire électrique en l'absence de champ, deviennent permises en présence du champ.

Ces résultats sont alors appliqués à l'étude des spectres excitoniques de première et de deuxième classe en présence d'un champ électrique. En l'absence de tout champ appliqué ($\vec{E}$ = o), seules les transitions vers des états S sont permises dans les spectres de première classe, alors que dans les spectres de deuxième classe,seules les transitions vers des états P sont observées. L'application d'un champ électrique ($\vec{E} \neq$ o) lève alors partiellement l'interdiction des transitions vers les états excitoniques P ou vers les états S et D dans le cas des spectres de première ou de deuxième classe respectivement. Ces différents résultats sont représentés sur la figure II.4, qui donne la probabilité de transition vers les états excitoniques. On observe dans les deux cas une véritable structure fine de l'exciton, représentée sur la figure II.5.

On peut prévoir que dans les champs plus faibles, cette structure fine apparaît d'abord pour les termes élevés de la série. Ces niveaux de structure fine sont d'autant plus rapprochés que n est grand (l'écartement pourrait varier approximativement comme $\frac{1}{n^3}$).

L'importance de l'hybridation est d'autant plus grande que le champ $\vec{E}$ est plus élevé et que l'intervalle d'énergie des niveaux intéressés est plus faible.

b) Ionisation de l'exciton

Etant donné leur faible énergie de liaison, les niveaux excitoniques supérieurs sont pratiquement ionisés ou préionisés dans un champ électrique relativement faible [40][41]. De ce fait, les transitions excitoniques élevées perdent leur caractère de transitions discrètes dans le champ électrique. Ceci se traduit par un empiètement progressif du fond continu sur les raies d'excitons dans les champs croissants et entraîne un déplacement du fond continu vers les petites énergies, auquel se superpose en plus un déplacement éventuel du bord d'absorption fondamentale dû à un effet Franz-Keldysh.

La théorie des perturbations précédente ne rend pas compte de ce phénomène, et d'ailleurs elle ne s'applique plus lorsque l'énergie électrique (eE.z) est du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison de l'exciton. Sennett [39] a calculé à l'aide d'un modèle classique simplifié, cette énergie d'ionisation d'un exciton en considérant l'énergie potentielle totale V(z) de l'électron en présence du champ électrique d'intensité E. Cette énergie potentielle V(z) est représentée figure II.9 en trait plein; elle est la somme de l'énergie coulombienne ($+ \frac{e^2}{\varepsilon z}$) et de l'énergie du champ (eE.z). Dans ce schéma, $\mathcal{E}_n^o$ est l'énergie de liaison de l'exciton.
Pour x = y = o et z > o, on a :

$$V(z) = \frac{e^2}{\varepsilon z} + eE.z \qquad \text{II.26}$$

Cette énergie potentielle est maximum au point A lorsque :

$$\frac{\partial V(z)}{\partial z} = - \frac{e^2}{\varepsilon z^2} + eE = o$$

c'est-à-dire pour $$z_1 = \left(\frac{e}{\varepsilon E}\right)^{1/2} \qquad \text{II.27}$$

L'exciton sera alors totalement ionisé dans ce modèle classique

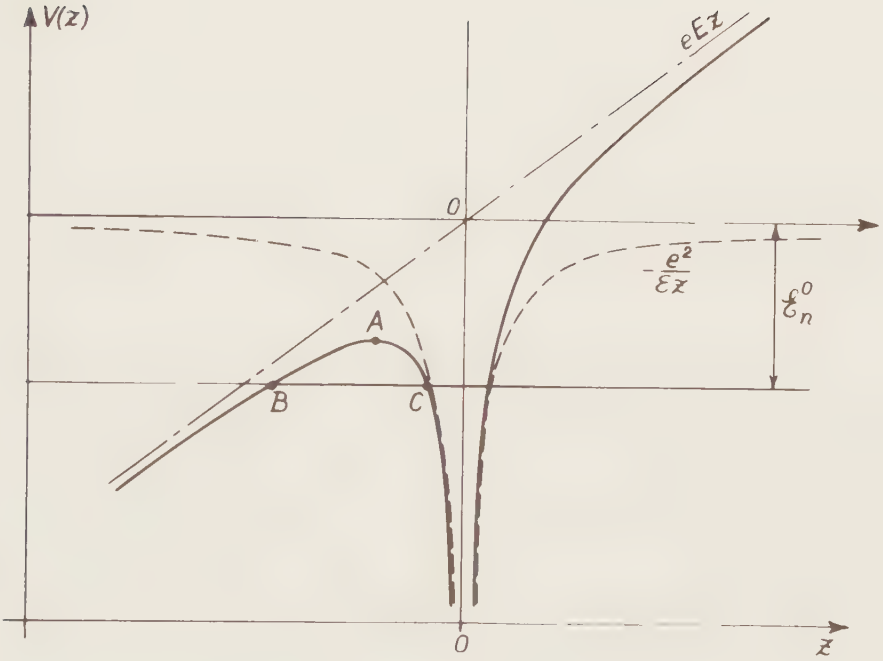


Figure II.9 - Energie potentielle V(z) de l'exciton dans un champ électrique $\vec{E}$ parallèle à Oz.

si l'énergie de liaison $\mathcal{E}_n^o \leq V(z_1)$. Mais il est alors toujours sous l'influence de l'interaction coulombienne, et de ce fait, même si l'exciton est ionisé dans le champ, il peut encore se manifester dans le spectre sous forme d'une absorption intense.

En portant z_1 dans l'expression II.26 et en écrivant que $V(z_1) = \mathcal{E}_n^o$, on obtient la valeur du champ critique E_c nécessaire à l'ionisation d'un exciton associé au nombre quantique n. On trouve :

$$E_c = \frac{[\mathcal{E}_n^o]^2}{4e^3} \qquad \text{II.28}$$

En fait, il suffit de champs électriques plus faibles ($E < E_c$) pour ioniser l'exciton, parce que cet exciton peut franchir la barrière de potentiel A par effet tunnel.

Sennett [39] a également indiqué que la largeur des raies d'excitons résulte à la fois d'une décomposition Stark des composantes individuelles du niveau, aussi bien que d'une destruction des excitons en paires ionisées (ionisation).

c) Résolution numérique de l'équation de Schrödinger

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'énergie de liaison de la paire électron-trou est si grande que les champs appliqués de l'ordre de 10^5V/cm peuvent être traités comme une perturbation. Dans le cas des excitons, l'énergie de liaison est environ 10^2 à 10^3 plus faible, et peut être facilement inférieure à l'énergie de l'exciton dans le champ. De ce fait, la théorie des perturbations n'est plus rigoureusement applicable, mais elle permet néanmoins dans les champs faibles, de rendre compte des principaux effets du champ sur les spectres excitoniques (déplacement des raies, apparition de raies nouvelles et variation de l'intensité des raies). Cependant, une analyse quantitative du profil des raies excitoniques en présence d'un champ électrique n'est pas possible. La théorie des perturbations, qui fournit une solution très approchée de l'équation de Schrödinger II.13 ne donne aucune indication quant à l'élargissement des raies dans le champ. Le modèle théorique suggéré par Sennett [39] pour expliquer l'élargissement des raies excitoniques par suite de la destruction des excitons en paires ionisées,

n'est qu'une toute première approche du problème. Il ne permet pas une exploitation quantitative des résultats expérimentaux.

Seule une résolution numérique exacte de l'équation de Schrödinger fournit le profil exact de l'absorption excitonique en présence d'un champ électrique. Cette équation de Schrödinger dans l'approximation de masse effective est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{\varepsilon r} + eE.z \right] \Phi(r) = \mathcal{E} \Phi(r) \qquad \text{II.29}$$

Si l'on choisit comme unité d'énergie la constante de Rydberg excitonique et comme unité de longueur le rayon de Bohr, définis par :

$$R_{exc} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2} = \frac{e^2}{2\varepsilon a_{exc}} = \frac{\hbar^2}{2\mu a_{exc}^2} \qquad \text{II.30}$$

et

$$a_{exc} = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{\mu e^2}$$

L'équation ci-dessus se réduit à :

$$\left[-\nabla^2 - \frac{2}{r} + fz \right] \Phi(r) = \mathcal{E} \Phi(r) \qquad \text{II.31}$$

où f désigne l'intensité du champ réduit mesurée en Rydberg par rayon de Bohr :

$$f = \frac{eLa_{exc}}{R_{exc}} = \frac{2.a_{exc}^2}{e} E = \frac{2e.a_{exc}^2}{\hbar^2} E \qquad \text{II.32}$$

Les intensités f et E du champ électrique réduit et du champ E sont reliées par la relation :

$$f = 3{,}89.10^{-10} \varepsilon^3 \left(\frac{m_o}{\mu}\right)^2 E(V/cm) \qquad \text{II.33}$$

L'équation réduite II.31 est séparable en coordonnées paraboliques (ξ, η, ϕ) définies par [42] :

$$\xi = r + z \quad \text{et} \quad \zeta = r - z \qquad \text{II.34}$$

La solution de l'équation II.31 s'écrit alors :

$$\psi(r) = \frac{\chi_1(\xi)\chi_2(\zeta)e^{im\phi}}{(r)^{1/2}} \qquad \text{II.35}$$

où les fonctions χ_i sont solutions des équations

$$\chi_1'' + \left(\frac{1 - m^2}{4\xi^2} + \frac{t}{\xi} + \frac{\mathcal{E}}{4} - \frac{f\xi}{8}\right)\chi_1 = 0$$

$$\chi_2'' + \left(\frac{1 - m^2}{4\zeta^2} + \frac{1-t}{\zeta} + \frac{\mathcal{E}}{4} + \frac{f\zeta}{8}\right)\chi_2 = 0 \qquad \text{II.36}$$

où t représente un paramètre de séparation en coordonnées paraboliques et m est le nombre quantique azimuthal.

Ces équations différentielles II.36 ne peuvent être résolues directement en terme de fonctions connues et tabulées. Or, on connaît les solutions exactes de l'équation de Schrödinger II.29 d'une part lorsque le champ électrique est nul $(\vec{E}) = o$, alors les fonctions d'onde $\phi(\vec{r})$ sont du type hydrogénoïde, et d'autre part lorsque le champ $\vec{E} \neq o$, mais le potentiel coulombien est nul : $V(\vec{r}) = o$, alors les fonctions $\phi(\vec{r})$ sont des fonctions d'Airy.

Ces considérations ont amené Duke et Alferieff [19] à approximer les solutions $\phi(\vec{r})$ en procédant à la résolution de l'équation II.29 en utilisant un modèle de potentiel, formé par le potentiel coulombien près de l'origine et par le potentiel dû au champ électrique loin de l'origine.

Ralph [20], Redfield et al. [32] par contre, ont procédé à la résolution directe de l'équation II.29 en utilisant une méthode d'intégration numérique.

Les expressions de la solution $\phi(\vec{r})$ de l'équation de Schrödinger II.31 obtenues par ces différents auteurs sont alors introduites dans les formules II.37 et II.39 ci-après, donnant la définition du coefficient d'absorption K.

Or, d'après Elliott [1], ces coefficients d'absorption K_1 et K_2 pour des transitions de première classe (permises) et des transitions de deuxième classe (faiblement défendues) sont respectivement donnés par :

$$K_1(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm_o^2\omega} \left| < c\vec{k}_o | \vec{\varepsilon}.\vec{p} | v\vec{k}_o > \right|^2 . \left|\phi(o)\right|^2 . S(\hbar\omega) \qquad \text{II.37}$$

$$K_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{ncm_o^2\omega} \left| \nabla\phi(o) . < c\vec{k}_o | M | v\vec{k}_o > \right|^2 . S(\hbar\omega) \qquad \text{II.38}$$

où $S(\hbar\omega)$ est la densité des états excités par unité de volume,
$\phi(\vec{r})$ est la solution de l'équation de masse relative, et
M est l'opérateur défini par :

$$M = \sum_i \frac{\vec{p}|i><i|\vec{\varepsilon}.\vec{p}}{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_i} + \frac{\vec{\varepsilon}.\vec{p}|i><i|\vec{p}}{\mathcal{E}_v - \mathcal{E}_i} \qquad \text{II.39}$$

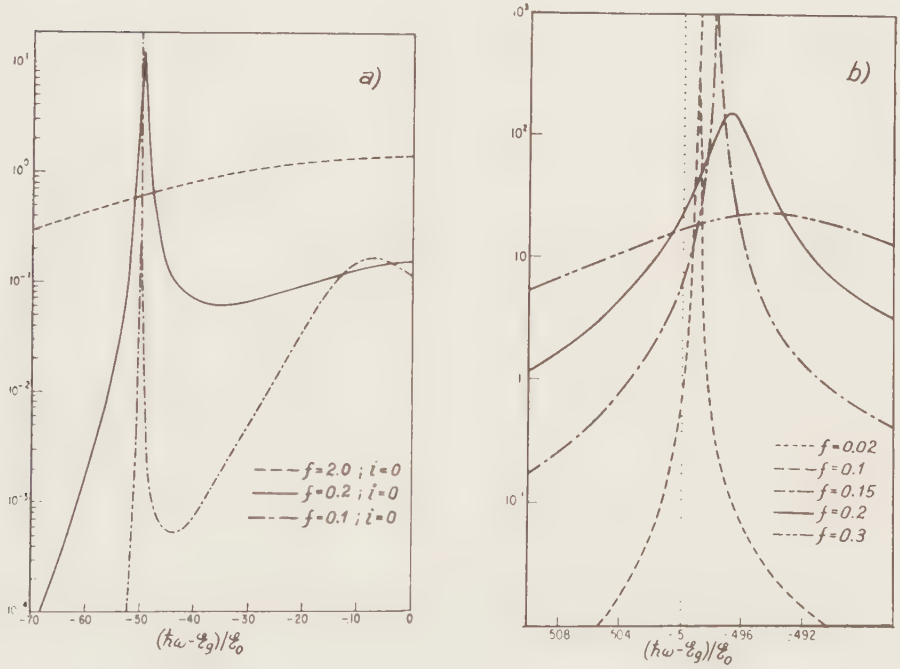
où $\vec{\varepsilon}$ est le vecteur de polarisation et la sommation s'étend sur toutes les bandes excepté les bandes c et v.

Ces expression II.37 et II.38 du coefficient d'absorption ne sont différentes de zéro que pour certaines valeurs du nombre quantique m. En effet, on montre [19][20] que les solutions $\phi(\vec{r})$ n'ont une valeur finie à l'origine (c'est-à-dire $\phi(o) \neq o$) que si $m = o$, et une dérivée à l'origine non nulle ($\nabla\phi(o) \neq o$) que si $m = o$ (dans la direction 0z) et $m = 1$ (dans la direction 0x perpendiculaire à 0z), d'où les expressions suivantes du coefficient d'absorption obtenues par Ralph :

$$K_1 = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm_o^2\omega} \cdot \frac{\left| < c\vec{k}_o | \vec{\varepsilon}.\vec{p} | v\vec{k}_o > \right|^2}{A^2\pi^2 f^{1/2} \int_o^{\infty} \frac{\lambda f}{\varepsilon^2} d\varepsilon} \qquad \text{II.40}$$

(transitions de première classe)

Figure II.5 - Structure fine de l'exciton en présence d'un champ électrique [d'après S. Nikitine et al.[86]].



Figures II.6 - Absorption en présence du champ électrique réduit f, au voisinage des excitons n = 1 et n = 2. Transitions permises [d'après Duke et Alferieff[19]].

$$K_2'' = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{n c m_0^2 \omega} \cdot \frac{\left| \vec{e} \cdot \vec{k}_0 \, M \, \vec{v} \vec{k}_0 \cdot \vec{e} \right|^2 (2t - 1)}{A^2 \pi^2 f^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{\chi^{1/2}}{\xi^2} d\xi}$$

II.41

$$K_2^{\perp} = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{n c m_0^2} \cdot \frac{\left| \vec{e} \cdot \vec{k}_0 \, M \, \vec{v} \vec{k}_0 \cdot \vec{e} \right|^2}{A^2 \pi^2 f^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{\chi^{1/2}}{\xi^2} d\xi}$$

(transitions de deuxième classe)

où A désigne une constante, et f l'intensité du champ électrique réduit.

Les courbes théoriques ainsi obtenues par Duke et Ralph sont représentées sur les figures II.6-7, qui donnent le profil des raies d'absorption excitoniques de première classe en présence d'un champ électrique. Le cas des excitons de deuxième classe, associés à des transitions faiblement défendues n'a malheureusement Pas encore été traité jusqu'à présent, à l'exception cependant de la raie 1S étudiée par Ralph.

A l'aide de leur modèle de potentiel, Duke et Alferieff (19) ont montré que dans les champs intenses et dans le cas de transitions excitoniques de première classe, on doit observer les effets ci-dessous :

- les raies d'excitons se décomposent (pour n > 1) et se déplacent vers les grandes énergies dans les champs intenses.
- les raies d'excitons s'élargissent et diminuent rapidement d'intensité avant de disparaître dans un continuum qui se déplace vers les petites énergies.
- toutes les raies excitoniques sont totalement ionisées lorsque le champ réduit f > 0,5 (c'est-à-dire E > 500 kV/cm).
- l'interaction coulombienne ne modifie pas la forme asymptoptique de l'absorption Franz-Keldysh.

Ces différents effets du champ sur les excitons sont visibles sur les figures II.6a,b, pour les raies excitoniques de première classe n = 1 et n = 2, respectivement d'énergie $\mathcal{E}$ =-0,5

et $\mathcal{E} = -0{,}125$. En particulier, le déplacement apparent du fond continu sur ces figures se traduit par une augmentation rapide de l'absorption dans les queues de raie lorsque le champ croît. Quelques uns des résultats ci-dessus obtenus par Duke et al. à partir de l'analyse du profil calculé des raies d'absorption dans le champ, sont en accord avec les résultats de Haken, déduits à partir d'une théorie des perturbations. Néanmoins, les calculs de Duke apportent en plus, des informations nouvelles sur le comportement des excitons dans les champs intenses où la théorie des perturbations n'est plus valable, en particulier sur le déplacement et l'élargissement des raies en fonction du champ.

En procédant à la résolution numérique directe de l'équation de Schrödinger, Ralph [20] obtient des résultats analogues à ceux prévus par Duke. Néanmoins, ces résultats diffèrent par l'ordre de grandeur des effets calculés. En particulier, le déplacement et l'élargissement des raies excitoniques de première classe donnés par Ralph sont plus grands que ceux indiqués par Duke. Il en est de même pour l'intensité des champs électriques nécessaires à l'ionisation totale des raies d'excitons ; d'après Ralph (voir figure II.7b) la raie n = 1 est totalement ionisée lorsque le champ réduit f = 1 , alors que d'après Duke, un champ électrique moins grand (f = 0,5) suffit pour ioniser l'exciton n = 1. Si on analyse les figures II.7a,b représentant le profil des raies d'excitons de première classe calculé par Ralph en présence du champ, on constate que :

- pour des champs faibles (f = 0,06 - 0,1) les raies n = 2 (à savoir 2S et 2P) s'élargissent considérablement.
- de même pour des champs faibles (jusqu'à f = 0,2) la raie 1S se déplace vers les petites énergies, lorsque f croît de 0,06 à 0,2 (en accord avec la théorie des perturbations).
- dans les champs plus intenses (f = 0,4 à 1), la raie n = 1 se déplace ensuite vers les grandes énergies et s'élargit rapidement avant de disparaître pour f = 1.

C'est là un résultat nouveau et important sur le déplacement des raies (vers les grandes énergies) dans les champs forts, confirmé par Duke, mais non prévu par la théorie de Haken.

Ralph a donné également les expression théoriques du

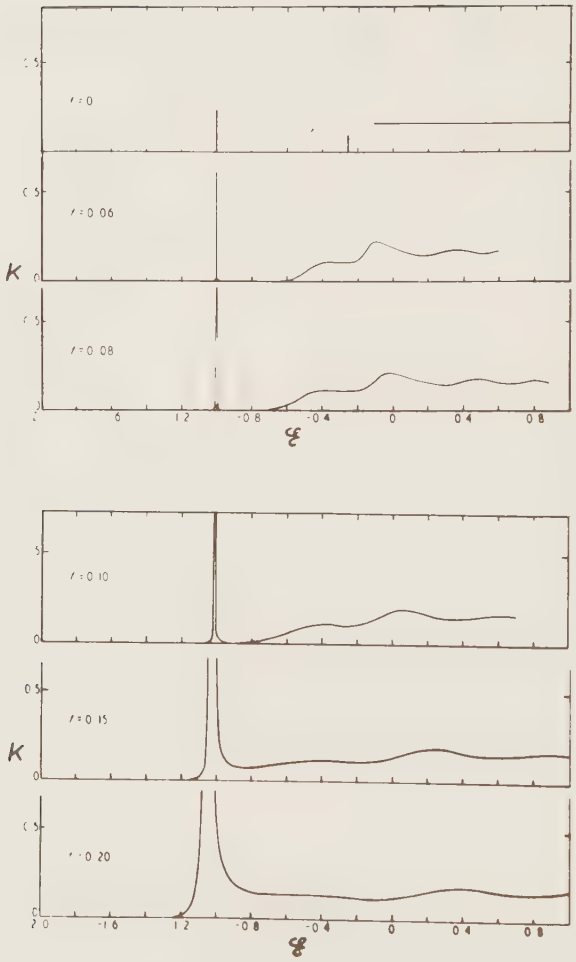


Figure II.7a - Absorption en présence du champ électrique réduit f. Transitions permises : excitons n = 1 et n = 2 [d'après H.I. Ralph[20]]

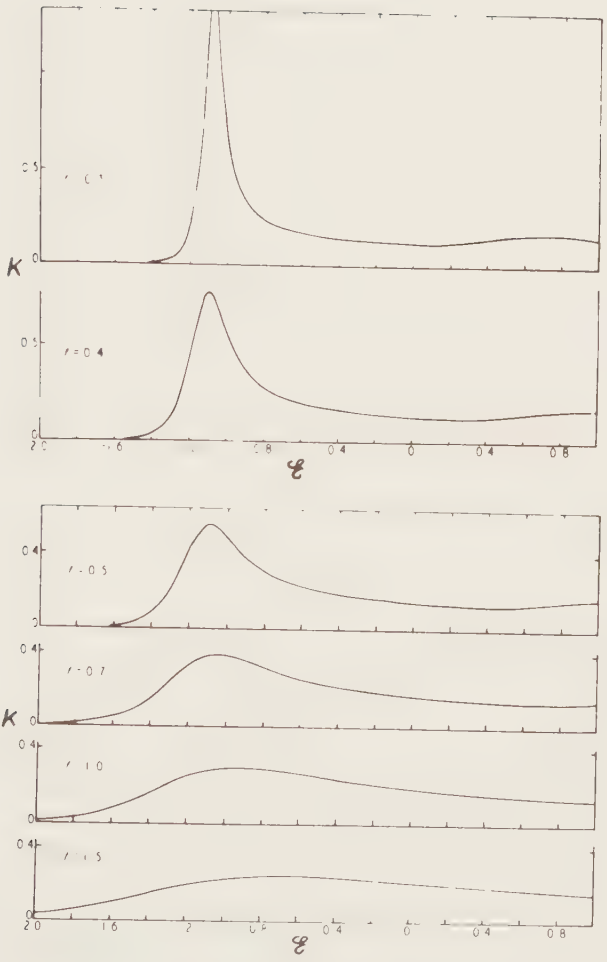


Figure II.7b - Absorption en présence du champ électrique réduit f. Transitions permises : exciton n = 1 [d'après H.I. Ralph[20]].

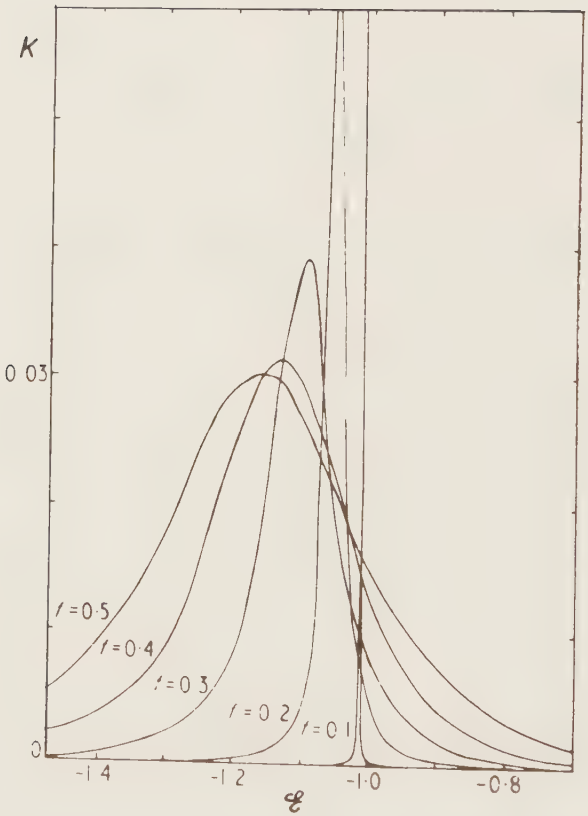


Figure II.8 - Absorption dans le champ électrique. Transitions de deuxième classe (défendues) : exciton n = 1 [d'après H.I. Ralph[20]].

coefficient d'absorption dans le cas de raies excitoniques de deuxième classe, mais sans calculer explicitement le profil de ces raies dans le champ. Ceci à l'exception néanmoins de la raie 1S dont le profil est représenté figure II.8, pour différentes valeurs du champ appliqué.

Tout récemment, Redfield et Dow [32] ont analysé plus en détail le profil de l'absorption continue dans les champs intenses en tenant compte de l'interaction coulombienne. Ils ont montré que cette interaction coulombienne modifie sensiblement le profil de l'absorption Franz-Keldysn, contrairement aux prévisions de Duke [19].

CHAPITRE III

ETUDE THEORIQUE DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LE SPECTRE EXCITONIQUE DE Cu_2O

1. SYMETRIE DU CRISTAL. STRUCTURE DE BANDES

La cuprite cristallise dans le système cubique. La maille élémentaire constituée d'ions oxygène O^{--} et d'ions cuivre Cu^{+} peut être représentée de deux façons équivalentes (figure III.1).

La symétrie ponctuelle du cristal est celle du groupe octaédrique O_h, qui comprend toutes les symétries du cube. Le groupe O_h contient 48 éléments de symétrie groupés en dix classes. Le système d'axes de ce groupe est le système d'axes de symétrie du cube, à savoir :

3 axes C_4 (d'ordre 4) joignant les centres des faces opposées ;
4 axes C_3 (d'ordre 3) joignant les sommets opposés ;
6 axes C_2 (d'ordre 2) joignant le milieu des segments opposés.

Ces 48 éléments de symétrie sont :

$$E,\ 3C_4^2,\ 6C_4,\ 8C_3,\ 6C_2,\ I,\ 3IC_4^2,\ 6IC_4,\ 8IC_3,\ 6IC_2$$

- où E et I désignent les opérations d'identité et d'inversion respectivement,

- C_n est une rotation d'angle $\frac{2\pi}{n}$ autour d'un axe donné et C_n^P est une rotation d'angle $\frac{2\pi}{n}$ P autour d'un axe donné.

- $IC_n^P = \sigma_v$ et $IC_n = \sigma_v'$ désignent des réflexions par rapport à un plan donné contenant l'axe de symétrie (ou une rotation par rapport à un axe suivi d'une inversion).

D'une façon générale, les éléments de symétrie d'un cristal sont définis par des opérations de symétrie (rotation, inversion, réflexion ...) qui superposent le cristal à lui-même,

d'où l'invariance dans les propriétés physiques. L'ensemble de ces opérations satisfait aux propriétés d'un groupe G. Ces opérations de G laissent invariant le Hamiltonien H_o du cristal. A chaque opération du groupe G, on peut associer une matrice. L'ensemble de ces matrices constitue une représentation Γ du groupe G. Cette représentation du groupe G est irréductible lorsqu'il n'y a pas de sous-espace invariant à l'intérieur de l'espace à n dimensions. Le nombre de représentations irréductibles du groupe fini G est égal au nombre de classes du groupe.

Les représentations irréductibles et les caractères de ces représentations du groupe sont indiqués dans les tableaux III.1-4, ceci pour le groupe O_h du cristal libre de Cu_2O, ainsi que pour les sous-groupes C_{nv} du cristal perturbé par le champ électrique. On y remarque en particulier que l'application du champ électrique ne conserve pas la parité des états, c'est-à-dire que les deux directions le long de l'axe du champ ne sont pas équivalentes. De ce fait, le groupe de symétrie du cristal en présence du champ électrique ne contiendra pas par exemple de réflexions par rapport à un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe du champ, d'inversion, de rotations autour d'un axe d'ordre deux (C_2) perpendiculaire au champ, etc...

Par contre, ces opérations sont présentes dans un cristal comprimé dans la même direction, parce qu'une pression uniaxe conserve la parité des états, c'est-à-dire que les deux directions le long de l'axe de compression sont équivalentes.

La structure des bandes de la cuprite au centre de la zone de Brillouin a été étudiée par Moskalenko [43], Zhilich [44], Smirnov [45] et Elliott [46]. Plus récemment, Dahl et Switendick [47], ont calculé la structure des bandes aux différents points de symétrie élevéede la zone de Brillouin, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (APW). Leurs calculs ont permis d'obtenir le schéma des bandes d'énergie de la figure III.2.

a) Calcul de Dahl et Switendick

Ces auteurs ont montré que les excitons dans Cu_2O sont associés aux ions Cu^+ et que par conséquent, les bandes formées à partir des orbitales O^{--} ne contribuent pas à l'absorption optique

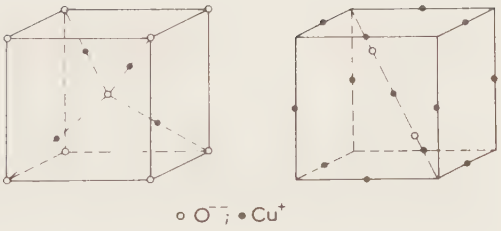


Figure III.1 - Structures de Cu_2O

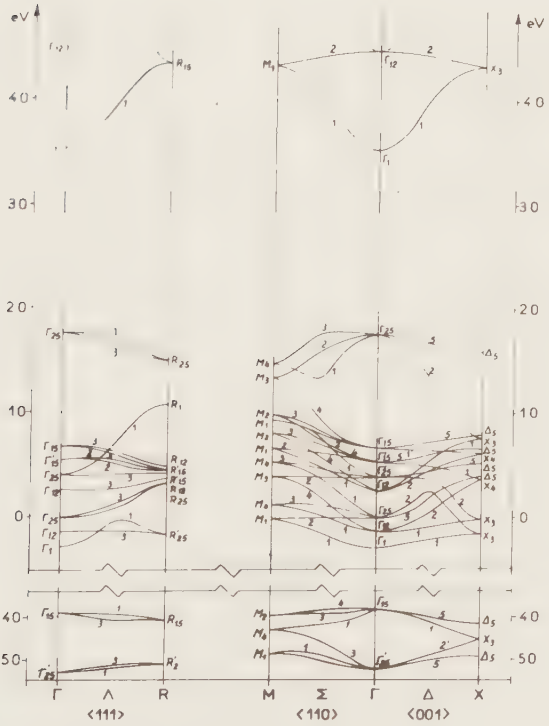


Figure III.2 - Schéma de bandes de Cu_2O [d'après J.P. Dahl et al.[47]].

	E	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	I	$3IC_4^2$	$6IC_4$	$6IC_2$	$8IC_3$	fonctions de base
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2^+	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	$x^4(y^2-z^2) + y^4(z^2-x^2) + z^4(x^2-y^2)$
Γ_{12}^+	2	2	0	0	-1	2	2	0	0	-1	$3z^2 - r^2$; $x^2 - y^2$
Γ_{15}^+	3	-1	1	-1	0	3	-1	1	-1	0	$xy(x^2-y^2)$; $yz(y^2-z^2)$; $zx(z^2-x^2)$
Γ_{25}^+	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0	xy ; yz ; zx
Γ_1^-	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$xyz[x^4(y^2-z^2) + y^4(z^2-x^2) + z^4(x^2-y^2)]$
Γ_2^-	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	xyz
Γ_{12}^-	2	2	0	0	-1	-2	-2	0	0	1	$xyz(3z^2 - r^2)$ $xyz\ (x^2 - y^2)$
Γ_{15}^-	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	1	0	x,y,z
Γ_{25}^-	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0	$z(x^2-y^2)$; $x(y^2-z^2)$ $y(z^2-x^2)$

Tableau III.1

Table des caractères du groupe O_h

C_{4v}	E	C_4^2	$2C_4$	$2IC_4^2$	$2IC_2$
A_1	1	1	1	1	1
B_1	1	1	-1	1	-1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0

Tableau III.2
Sous-groupe C_{4v}

C_{2v}	E	C_2	IC_4^2	IC^2
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	-1	1
B_1	1	-1	1	-1

Tableau III.3
Sous-groupe C_{2v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3IC_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Tableau III.4
Sous-groupe C_{3v}

dans le visible et l'ultra-violet. Ces bandes sont beaucoup plus profondes que les bandes formées à partir des orbitales 3d du cuivre. Les électrons 4S de Cu^+ donnent lieu à deux bandes Γ_1^+ et Γ_{25}^+ très largement séparées. Les niveaux d'énergie suivants y compris la bande de conduction sont obtenus à partir d'orbitales 3d de Cu^+. Le gap d'énergie est situé entre une bande de conduction Γ_1^+ et une bande de valence Γ_{25}^+, formées toutes les deux à partir d'orbitales 3d de Cu^+ mais séparées par le champ cristallin, la bande Γ_1 étant vide. La bande de conduction suivante est une bande Γ_{12}^-. Le couplage spin-orbite décompose la bande de valence Γ_{25}^+ en deux bandes Γ_8^+ et Γ_7^+ ($\Gamma_{25}^+ \times \delta_{1/2} = \Gamma_7^+ + \Gamma_8^+$), alors que la bande de conduction Γ_1^+ devient une bande de symétrie Γ_6^+ dans le groupe double ($\Gamma_1^+ \times$ $_{1/2} = \ ^+$), $_{1/2}$ est la représentation associée à l'interaction spin-orbite. D'après Dahl [47], la bande Γ_8^+ serait la bande de valence supérieure et Γ_7^+ la bande de valence inférieure.

b) Hypothèse d'Elliott

Toutes les hypothèses antérieures ont néanmoins supposé que la bande de valence supérieure est la bande Γ_7^+. En particulier, Elliott [46] a suggéré que la raie quadrupolaire 1S de la série jaune de Cu_2O a une symétrie Γ_{25}^+, et serait formée à partir d'une transition de la bande de valence supérieure Γ_7^+ vers la bande de conduction Γ_6^+.

Cependant, une telle symétrie Γ_{25}^+ de l'exciton 1S de la série jaune peut aussi être obtenue à partir d'une transition entre les bandes Γ_8^+ et Γ_6^+.

Un des buts de notre étude sera de préciser la disposition exacte de ces bandes d'énergie Γ_7^+ et Γ_8^+ l'une par rapport à l'autre dans le diagramme des bandes. Le schéma des bandes d'énergie de Cu_2O au centre de la zone de Brillouin selon Dahl et Elliott, est représenté sur la figure III.3.

2. TRANSITIONS EXCITONIQUES

Les transitions dans le visible que nous étudions dans ce mémoire, interviennent entre la bande de valence supérieure Γ_{25}^+ et les bandes de conduction inférieures Γ_1^+ et Γ_{12}^-. En tenant compte

du couplage spin-orbite Γ_{12}^- devient Γ_8^-, Γ_1^+ devient Γ_6^+, Γ_{25}^+ se dédouble en Γ_7^+ et Γ_8^+.

Les différentes transitions entre ces bandes d'énergie sont représentées sur la figure III.4. Au voisinage des bords d'absorption correspondant à ces transitions bande à bande, on observe des séries de raies d'excitons : séries jaune et verte et séries bleue et violette.

Les séries excitoniques jaune et verte sont de deuxième classe (transitions faiblement défendues). Les transitions vers les niveaux nP sont permises en l'absence de tout champ, alors que les transitions vers les niveaux nS et nD sont interdites dans l'approximation dipolaire électrique, mais éventuellement permises dans l'approximation quadrupolaire électrique ou dipolaire magnétique. C'est le cas de la raie n = 1 de la série jaune dont l'absorption est anisotrope à champ nul, et qui correspond à une transition quadrupolaire électrique : $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{25}^+$.

Les nombres d'onde et les intensités d'oscillateur des raies d'excitons de la série jaune et de la série verte sont représentés à 4,2°K par les formules suivantes [48] :

$$\nu_j(n) = 17525 - \frac{786}{n^2} \ (cm^{-1}) \qquad n \geqslant 2 \qquad \text{III.1}$$

$$f_j(n) = 3.10^{-5} . \frac{n^2-1}{n^5}$$

et

$$\nu_v(n) = 18.588 - \frac{1208}{n^2} \ (cm^{-1}) \qquad n \geqslant 2 \qquad \text{III.2}$$

$$f_v(n) = 3,5.10^{-4} \frac{n^2-1}{n^5}$$

Les raies n = 1 de ces deux séries sont interdites dans l'approximation dipolaire électrique, mais permises dans l'approximation quadrupolaire électrique.

Les raies d'absorption excitoniques des séries bleue et violette sont plus larges et très intenses (10^2 à 10^3 plus intenses que les raies des séries jaune et verte), et correspondent à des

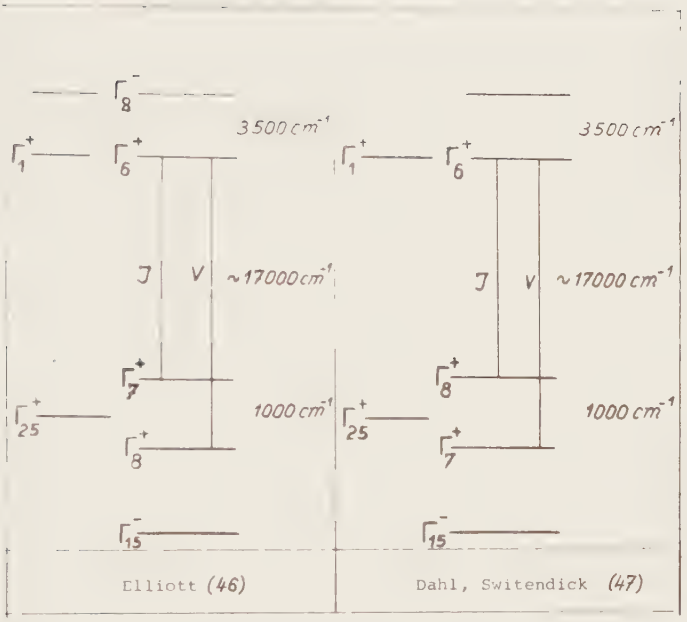


Figure III.3 - Schéma de bandes d'énergie de Cu_2O au centre de la zone de Brillouin selon les différents auteurs.

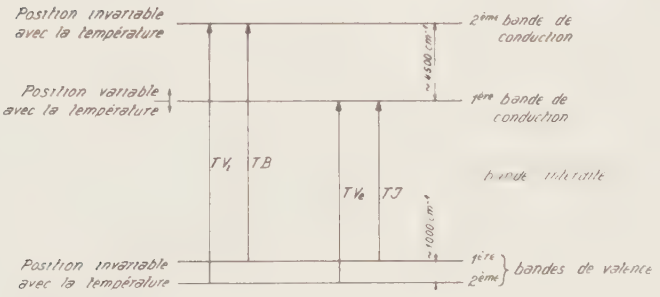


Figure III.4 - Bandes d'énergie de Cu_2O donnant lieu aux transitions optiques dans le visible.

transitions excitoniques de première classe vers des états S.

Ces raies donnent lieu à des discontinuités dans le spectre de réflexion (rayons restants et manquants). Daunois [49] a montré que les nombres d'onde et les intensités d'oscillateur sont approximativement représentés par :

$$\nu_{B1}(n) = 21.170 - \frac{450}{n^2} \ (cm^{-1})$$

$$f_{B1}(n) = 6.10^{-3} . \frac{1}{n^3} \qquad n \geq 1 \qquad \text{III.3}$$

$$\nu_{vi}(n) = 22.225 - \frac{505}{n^2} \ (cm^{-1})$$

$$f_{vi}(n) = 10^{-2} . \frac{1}{n^3} \qquad n \geq 1 \qquad \text{III.4}$$

3. EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LES TRANSITIONS QUADRUPOLAIRES ELECTRIQUES ET DIPOLAIRES MAGNETIQUES

Elliott [1] a étudié les propriétés de l'absorption quadrupolaire électrique de la cuprite. De même, Cherepanov [50] et Galishev [51] ont montré que dans les cristaux cubiques de symétrie O_h (dont Cu_2O), trois types de raies de faible intensité appelées A, B et C pouvaient exister. Les raies A et B sont respectivement associées aux transitions $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{25}^+$ et $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{12}^+$ (où Γ_i désigne une représentation irréductible du groupe O_h). Ces transitions A et B sont des transitions quadrupolaires électriques et correspondent respectivement aux éléments non diagonaux et diagonaux du tenseur moment quadrupolaire électrique du cristal.

La raie du type C est associée à une transition $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{15}^+$ correspondant à l'élément de matrice du moment dipolaire magnétique du système des électrons. La transition C est une transition dipolaire magnétique.

Toutes ces raies sont peu intenses, environ 10^{-6} fois moins intenses que les raies dipolaires électriques associées aux transitions ($\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{15}^-$) de première classe.

Ces différents types de transitions sont obtenus en

calculant l'élément de matrice de probabilité de transition I.8, et en considérant les deux premiers termes du développement de l'expression :

$$e^{i\vec{q}.\vec{r}} \simeq 1 + i\vec{q}\vec{r} + \ldots.$$

Alors l'élément de matrice W de la transition entre l'état initial $|O>$ et l'état final ou excitonique $<O;S|$ est donné par :

$$W = \langle\vec{K};S|\hat{W}|O\rangle = ie\omega\langle O;S|\vec{\varepsilon}.\vec{r}|O\rangle - \frac{e\omega^2}{2c}\langle O;S|\sum_{\alpha,\beta} q_\alpha \varepsilon_\beta T_{\alpha\beta}|O\rangle$$

$$+ \frac{ie\omega}{2mc}\langle O;S|(\vec{q}\wedge\vec{\varepsilon})\vec{\mathcal{M}}|O\rangle \qquad \text{où } \alpha,\beta = x,y,z \qquad \text{III.5}$$

$\hat{W}$ est l'opérateur de l'excitation optique,
$\vec{K}$ est le vecteur d'onde de l'exciton et S désigne un ensemble de nombres quantiques discrets caractérisant l'état excité.
$\vec{q}$ et $\vec{\varepsilon}$ sont les vecteurs unités de la direction de propagation et de polarisation de la lumière.

D'autre part, $e\vec{r}$ désigne le vecteur du moment dipolaire électrique du système d'électrons du cristal ; $eT_{\alpha\beta}$ est le tenseur du moment quadrupolaire électrique et $\frac{e}{2mc}.\vec{\mathcal{M}}$ est l'opérateur (pseudo-vecteur) du moment dipolaire magnétique du cristal.

Dans le groupe de symétrie O_h du cristal libre, les composantes du vecteur $\vec{r}(x, y, z)$ se transforment suivant la représentation irréductible Γ_{15}^-, les composantes du tenseur (T_{xy}, T_{xz}, T_{yz}) suivant Γ_{25}^+ et les composantes $(T_{xx} - T_{yy}, 3T_{zz} - S_pT)$ suivant Γ_{12}^+, de même les composantes du pseudo-vecteur $(\mathcal{M}_x, \mathcal{M}_y, \mathcal{M}_z)$ se transforment suivant la représentation Γ_{15}^+.

Cherepanov (52-54) et Moskalenko (55) ont étudié les effets du champ électrique sur les différentes transitions A, B et C.

Nous discuterons brièvement la théorie de Cherepanov (52). Cet auteur a calculé les règles de sélection de ces différentes transitions en présence d'un champ électrique, en se basant sur une analyse de la théorie des groupes.
En présence d'un champ électrique l'Hamiltonien H du cristal est :

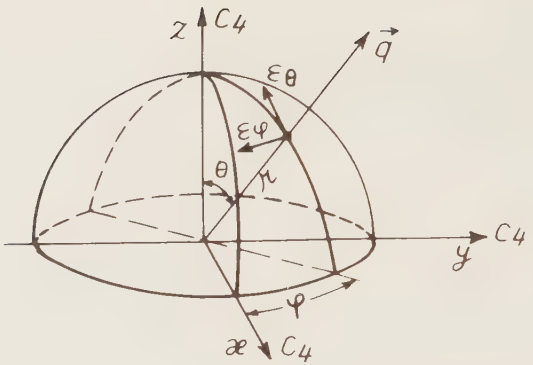


Figure III.5 - Système d'axes de coordonnées.

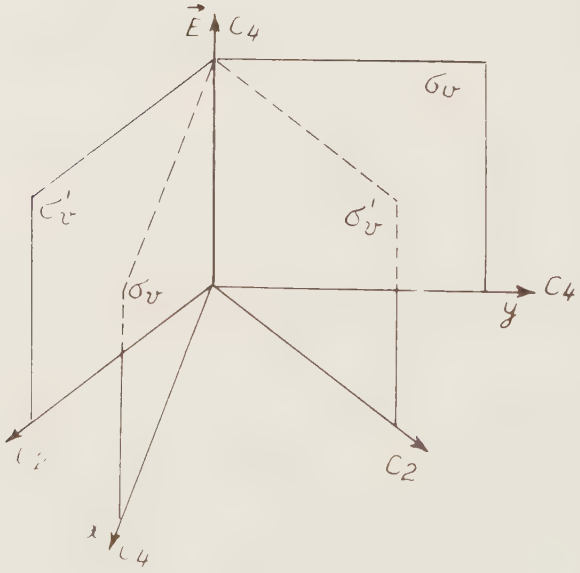


Figure III.6 - Eléments de symétrie du sous-groupe C_{4v} : $\vec{E}$ // C_4 // Oz.

$$H = H_o + H' \quad \text{où} \quad H' = e\vec{E}.\vec{r} \qquad \text{III.6}$$

Le terme H' dû au champ réduit la symétrie du cristal. En effet, l'opérateur H_o du cristal libre est invariant par rapport aux 48 éléments de symétrie du groupe O_h. Mais l'opérateur H' (et donc également l'opérateur H) n'est invariant que par rapport à certains éléments de symétrie du groupe O_h, qui forment alors un sous-groupe du groupe O_h.

On utilisera comme système de coordonnées, le système d'axes représenté figure III.5 ; les axes cartésiens (x, y, z) sont dirigés le long des trois axes de symétrie C_4, mutuellement perpendiculaires. Les coordonnées sphériques sont définies par (r, θ, ϕ). $\vec{\varepsilon}_\theta$ et $\vec{\varepsilon}_\phi$ sont deux directions de polarisation, l'une située dans le plan méridien (contenant le vecteur $\vec{q}$) l'autre, perpendiculaire à ce plan méridien.

Dans ce système d'axes, on a les expressions suivantes pour les composantes de $\vec{q}$, de $\vec{\varepsilon}_\theta$, et $\vec{\varepsilon}_\phi$:

$$q_x = \sin\theta \cos\phi \ , \ q_y = \sin\theta \sin\phi \ , \ q_z = \cos\theta \qquad \text{III.7}$$

$$\varepsilon_\phi(x) = \sin\phi \ , \ \varepsilon_\phi(y) = -\cos\phi \ , \ \varepsilon_\phi(z) = 0 \qquad \text{III.8}$$

$$\varepsilon_\theta(x) = -\cos\theta\cos\phi \ , \ \varepsilon_\theta(y) = -\cos\theta\sin\phi \ , \ \varepsilon_\theta(z) = \sin\theta$$

à partir de ces formules III.7 et III.8, on calcule aisément les expressions de $\vec{\varepsilon}.\vec{r}$, $\vec{\varepsilon}.\vec{q}.T_{\alpha\beta}$, et $(\vec{q} \wedge \vec{\varepsilon})$ qui interviennent dans les éléments de matrice de la phototransition III.5.

On examine alors trois différents cas d'orientation du champ électrique suivant les axes principaux (C_2, C_3 et C_4) du cristal cubique, à savoir $\vec{E} \ // \ C_n$ où n = 2, 3, 4.

Lorsque $\vec{E} \ // \ C_n$, les différents éléments de symétrie du cristal " réduit " constituent un sous-groupe du groupe O_h (cristal libre) et ce sous-groupe est désigné par C_{nv}. Le groupe C_{nv} contient 2n éléments de symétrie : n rotations autour d'un axe d'ordre n et n réflexions σ_v par rapport à des plans contenant les axes de symétrie C_n.

Si n = 2p est pair, le groupe C_{nv} possède p + 3 classes de symétrie, si n = 2p + 1 est impair, le groupe C_{nv} possède p + 2 classes de symétrie.
Lorsque n = 4,3 et 2 les différents éléments de symétrie et les différentes classes du sous-groupe C_{nv} sont indiqués ci-après :

C_{4v} : E, C_4^2, $2C_4$, $2I.C_4^2$ et $2I.C2$
(huit éléments de symétrie distribués en cinq classes)

C_{2v} : E, C_2, $I.C_2$, $I.C_4^2$
(quatre éléments de symétrie, distribués en quatre classes)

C_{3v} : E, $2C_3$, $3\ I.C_3$
(six éléments de symétrie, distribués en trois classes).

Les représentations irréductibles et les caractères de ces groupes O_h et C_{4v}, C_{2v}, C_{3v} sont représentés dans les tableaux III.1-4 respectivement.

Ces différentes considérations de symétrie, ainsi que le calcul des éléments de matrice de l'expression III.5 ont permis à Cherepanov de prévoir les effets suivants en présence d'un champ appliqué :

- il y a levée de dégénérescence des niveaux excités (Γ_{25}^+, Γ_{12}^+ et Γ_{15}^+), c'est l'effet Stark de l'exciton.
- l'intensité des raies excitoniques résultant de cette décomposition dépend de la direction de propagation et de polarisation de la lumière.
- il peut y avoir " ignition " (ou renforcement) de certaines de ces composantes Stark qui acquièrent alors un caractère dipolaire partiel.
- le déplacement des niveaux d'énergie, ainsi que l'écartement Stark de ces niveaux sont une fonction quadratique du champ appliqué.

A titre d'exemple, nous analyserons plus en détail le cas particulier où le champ électrique est dirigé suivant un axe d'ordre quatre, $\vec{E}$ // C_4.

Dans ce cas, H' = $e\vec{E}z$, et l'opérateur H' n'est alors invariant que par rapport à 8 éléments de symétrie du groupe O_h, à savoir : E, C_4^2, 2 C_4, 2 IC_4^2 et $2I.C_2$.

où : C_4^2 est une rotation d'angle π autour de l'axe Oz

$2C_4$ sont deux rotations équivalentes d'angle $\pm \pi/2$ chacune autour de Oz

$2I.C_4^2 = 2\sigma_v$ sont deux réflexions par rapport à deux plans contenant l'axe Oz, l'un étant perpendiculaire à l'axe Oy, l'autre perpendiculaire à l'axe Ox

$2I.C_2 = 2\sigma_v$ sont deux réflexions par rapport à deux plans contenant l'axe Oz, chacun de ces plans étant perpendiculaire à l'un des deux axes d'ordre deux situés dans le plan xOy.

Ces différents éléments de symétrie sont représentés sur la figure III.6, et s'expliquent par le fait que le champ électrique $\vec{E}$ dirigé suivant l'axe Oz établit une direction de symétrie privilégiée, qui est précisément l'axe Oz (d'où réduction de la symétrie).

Ces huit éléments de symétrie forment le groupe C_{4v} qui est un sous-groupe du groupe O_h.

Ce sous-groupe C_{4v} possède cinq classes de symétrie et donc cinq types de représentations irréductibles : A_1, A_2, B_1, B_2, E.

Les représentations irréductibles dans le groupe O_h deviennent réductibles dans le sous-groupe C_{4v}, d'où les décompositions ci-dessous :

$$\Gamma_{25}^{+} = B_2 + \underline{E} \ , \ \Gamma_{12}^{+} = \underline{A}_1 + B_1 \ , \ \Gamma_{15}^{+} = A_2 + \underline{E} \text{ et } \Gamma_{15}^{-} = \underline{A}_1 + \underline{E} \qquad \text{III.9}$$

Par conséquent, si le champ $\vec{E}$ est appliqué suivant Oz chacun des niveaux d'énergie est décomposé en deux sous-niveaux.

En présence du champ $\vec{E}$, la fonction d'onde $|O>$ de l'état fondamental se transforme suivant la représentation A_1 du sous-groupe C_{4v}, et la fonction d'onde $<O,S|$ des états excités formera la base d'une des représentations irréductibles du groupe C_{4v}.

On obtiendra alors les règles de sélection des éléments de matrice intervenant dans la formule III.5 si on connaît les représentations irréductibles de C_{4v} suivant lesquelles se transforment les composantes de $\vec{r}$, $T_{\alpha\beta}$ et $\vec{m}$. Ainsi par exemple (x,y) se transforme suivant la représentation E (doublement dégénérée), et z se transforme suivant A_1 (dégénérescence 1).

Si le champ $\vec{E}$ // C_4, le niveau de symétrie Γ_{15}^{-} dans le groupe O_h se

décompose en deux sous-niveaux A_1 et E : $\Gamma_{15}^- = A_1 + E$. Or, la transition $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{15}^-$ dans le groupe O_h est une transition dipolaire électrique, et par conséquent, les transitions $A_1 \rightarrow A_1$ et $A_1 \rightarrow E$ dans le sous-groupe C_{4v} sont également permises dans l'approximation dipolaire électrique. De ce fait, il y a " ignition " dans le champ des transitions quadrupolaires électriques (A,B) et dipolaires magnétiques (C) qui ont lieu vers les états excités A_1 et E. Les niveaux susceptibles " d'ignition " en présence d'un champ $\vec{E}$ ont été soulignés dans les formules III.9.11.13, donnant la décomposition des niveaux (Γ_{25}^+, Γ_{12}^+, Γ_{15}^+ et Γ_{15}^-) dans les différents sous-groupes.

Cherepanov a calculé les règles de sélection de ces différentes transitions entre différents niveaux excités (Γ_{25}^+, Γ_{12}^+, Γ_{15}^+) dans l'hypothèse d'une " ignition " totale.

C'est-à-dire que l'auteur suppose le champ électrique $\vec{E}$ suffisamment intense, supérieur à un champ critique E_c ($E > E_c$) pour que dans la formule III.5, on puisse négliger les éléments de matrice quadrupolaire électrique et dipolaire magnétique devant l'élément de matrice dipolaire électrique.

Lorsque le champ $\vec{E}$ est plus faible ($E << E_c$), il y a " ignition " partielle, et l'importance du terme dipolaire électrique augmente lorsque le champ croît. La variation d'intensité de la raie qui se renforce ainsi avec le champ est une fonction quadratique de ce champ.

Les différentes règles de sélection des raies " d'ignition " calculées par Cherepanov dans l'hypothèse d'une " ignition " totale, sont indiquées ci-après :

Si $E \,//\, C_4$, on a

$$\Gamma_{25}^+ = B_2 + \underline{E}\ ,\ \Gamma_{12}^+ = \underline{A}_1 + B_1\ ,\ \Gamma_{15}^+ = A_2 + \underline{E}\ ,\ \Gamma_{15}^- = \underline{A}_1 + \underline{E}\ ,\ \Gamma_1^+ = \underline{A}_1$$

et l'on constate que

- les transitions dipolaires électriques vers les sous-niveaux excitoniques B_2, B_1, A_2 sont interdites,
- les transitions dipolaires électriques vers les sous-niveaux A_1 et E sont permises et obéissent aux règles de sélection suivantes : (I_ϕ et I_θ désignent les intensités des raies suivant les deux direc-

tions de polarisation $\vec{\epsilon}_{\perp}$ et $\vec{\epsilon}_{\parallel}$) :

$\boxed{|A_1 \rightarrow E|}$

$$I_{\phi} = e^2\omega^2|\alpha|^2$$
$$I_{\theta} = e^2\omega^2|\alpha|^2\cos^2\theta$$

$\boxed{A_1 \rightarrow A_1}$

$$I_{\phi} = 0$$
$$I_{\theta} = e^2\omega^2|\Delta|^2.\sin^2\theta$$

où

$$\alpha = \langle 0;E,1|X|0\rangle = \langle 0;E,2|Y|0\rangle = \langle 0;A,1|Z|0 \qquad \text{III.10}$$

Si $\vec{E} \,//\, C_2$, on a

$$\Gamma_{12}^{+} = \underline{A}_1 + \underline{B}_2 \;,\; \Gamma_{15}^{+} = A_2 + \underline{B}_1 + \underline{B}_2 \;,\; \Gamma_{15}^{-} = \underline{A}_1 + \underline{B}_1 + \underline{B}_2 \;,\; \Gamma_1^{+} = \underline{A}_1$$
$$\Gamma_{25}^{+} = \underline{A}_1 + A_2 + \underline{B}_1 \qquad \text{III.11}$$

et l'on constate que

- la transition dipolaire électrique vers le sous-niveau A_2 est interdite
- les transitions dipolaires électriques vers les sous-niveaux A_1, B_1 et B_2 sont permises et obéissent aux règles de sélection suivantes :

$\boxed{|A_1 \rightarrow A_1|}$

$$I_{\phi} = \frac{1}{4} e^2\omega^2|\alpha'|^2(1-\sin 2\phi)$$
$$I_{\theta} = \frac{1}{2} e^2\omega^2|\alpha'|^2\cos^2\theta(1+\sin 2\phi)$$

$\boxed{A_1 \rightarrow B_1}$

$$I_{\phi} = 0$$
$$I_{\theta} = e^2\omega^2|\Delta'|^2\sin^2\theta$$

III.12

$\boxed{|A_1 \rightarrow B_2|}$

$$I_{\phi} = \frac{1}{4} e^2\omega^2|\alpha''|^2(1+\sin 2\phi)$$
$$I_{\theta} = \frac{1}{4} e^2\omega^2|\alpha''|^2\cos^2\theta(1-\sin 2\phi)$$

où

$$\alpha' = \langle 0;A_1|X+Y|0\rangle$$
$$\alpha'' = \langle 0;B_2|X-Y|0\rangle$$
$$\Delta' = \langle 0;B_1|Z|0\rangle$$

Si $\vec{E} \,//\, C_3$, on a

$$\Gamma_{25}^{+} = \underline{A}_1 + \underline{E} \;,\; \Gamma_{12}^{+} = \underline{E} \;,\; \Gamma_{15}^{+} = A_2 + \underline{E} \;,\; \Gamma_{15}^{-} = \underline{A}_1 + \underline{E} \;,\; \Gamma_1^{+} = \underline{A}_1 \qquad \text{III.13}$$

et l'on constate que

- la transition dipolaire électrique vers le sous-niveau A_2 est interdite
- les transitions dipolaires électriques vers les sous-niveaux A_1 et E sont permises et obéissent aux règles de sélection suivantes :

$$\boxed{A_1 \rightarrow A_1}$$

$$I_\phi = \frac{1}{2}\, e^2\omega^2 |\gamma|^2 (1-\sin 2\phi)$$
$$I_\theta = \frac{1}{2}\, e^2\omega^2 |\gamma|^2 [\sin\theta - \cos\theta(\sin\phi+\cos\phi)]^2 \qquad \text{III.14}$$

$$\boxed{A_1 \rightarrow E}$$

$$I_\phi = \frac{1}{9}\, e^2\omega^2 |\beta|^2 (2+\sin 2\phi)$$
$$I_\theta = \frac{1}{9}\, e^2\omega^2 |\beta|^2 [2\sin^2\theta + \cos^2\theta(2-\sin 2\phi) + \sin 2\theta(\sin\phi+\cos\phi)] \qquad \text{III.15}$$

où $\quad \gamma = \langle 0; A_1 | X+Y+Z | 0 \rangle$

$$\beta = \langle 0; E,1 | \frac{1}{\sqrt{3}}(X-Y) | 0 \rangle = \langle 0; E,2 | -\frac{1}{3}(X+Y-2Z) | 0 \rangle$$

En conclusion, on peut donc dire que les transitions quadrupolaires électriques et dipolaires magnétiques A, B et C interdites dans l'approximation dipolaire électrique en absence de tout champ appliqué, deviennent partiellement permises dans cette approximation en présence du champ électrique. Dans le cas de champs électriques relativement peu intenses (décomposition Stark faible), on n'observera qu'une ignition partielle des trois types de raies A, B et C.

Cet effet " d'ignition " facilite par conséquent la détection dans le spectre d'absorption excitonique de raies quadrupolaires électriques ou dipolaires magnétiques de faible intensité.

D'autre part, la différence dans la dépendance des intensités de ces trois types de transitions permettra d'identifier et de préciser la nature de certaines raies dans le spectre excitonique de Cu_2O.

4. INFLUENCE DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LES SPECTRES EXCITONIQUES DE DEUXIEME CLASSE (SERIES JAUNE ET VERTE DE Cu_2O)

Dans le chapitre II, nous avons analysé d'une façon générale les effets du champ électrique sur les excitons. Les principaux résultats prévus d'après les différentes théories s'appliquent au cas de la série jaune (et verte) de Cu_2O.

A champ nul ($\vec{E} = 0$), les raies excitoniques de ces deux séries correspondent à des transitions dipolaires électriques, faiblement interdites, vers des états P seulement (spectres de deuxième classe). Seules les raies principales nP des deux séries sont observées. Les raies nS et nD, éventuellement permises dans l'approximation quadrupolaire électrique ou dipolaire magnétique, ne sont pas observées à cause de leur très faible intensité et à cause du continuum d'absorption sous-jacent ($K \simeq 10^2\ cm^{-1}$).

En présence du champ ($\vec{E} \neq 0$), les règles de sélection précédentes sont modifiées, car le champ électrique produit une hybridation des différentes orbitales. Ainsi par exemple, la fonction d'onde S devient par hybridation, sous l'effet du champ appliqué suivant Oz, une fonction $S + \alpha P_z$, et les fonctions D deviennent $D + \alpha P_z$.

De ce fait, les transitions vers les états S et D, dont la dégénérescence est déjà levée, acquièrent un caractère partiel P, ce qui lève partiellement l'interdiction des transitions vers ces états S et D. On doit alors s'attendre à l'apparition dans le spectre de raies faibles nouvelles dites de structure fine (cf. figure II.5).

Dans la suite, nous analyserons de façon plus détaillée les perturbations du spectre excitonique introduites par le champ électrique. Ceci dans le but de préciser, d'une part les lois de variations de l'intensité et de déplacement de ces raies à partir de la théorie des perturbations développée par Haken [31], et d'autre part pour obtenir des informations sur l'élargissement des raies dans le champ électrique.

a) Déplacement des raies en présence du champ

La formule II.20 de correction d'énergie permet de calculer approximativement le déplacement d'un niveau d'énergie $\mathcal{E}_i$ donné. On somme alors sur les différentes contributions obtenues à partir des

différents éléments de matrice H_{ik}, lorsque k varie. Cette contribution diminue avec l'écartement des niveaux.

On obtient ainsi pour les déplacements des raies principales (2P et 3P) et de même pour les raies de structure fine (1S, 2S, 3S, 3D et 4S) les expressions suivantes :

$$\mathcal{E}_{2P} = \mathcal{E}^{\circ}_{2P} + \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 1S|z|2P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{1S} - \mathcal{E}^{\circ}_{2P}|} + \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 2S|z|2P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{2P} - \mathcal{E}^{\circ}_{2S}|} - \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 3S|z|2P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3S} - \mathcal{E}^{\circ}_{2P}|}$$

$$- \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 3D_z|z|2P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3D} - \mathcal{E}^{\circ}_{2P}|} - \frac{2}{3}\frac{[eE\langle 3D_{x+z}|z|2P_x\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3D} - \mathcal{E}^{\circ}_{2P}|} - \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 4S|z|2P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4S} - \mathcal{E}^{\circ}_{2P}|} \ldots$$

$$\mathcal{E}_{3P} = \mathcal{E}^{\circ}_{3P} + \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 1S|z|3P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3P} - \mathcal{E}^{\circ}_{1S}|} + \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 2S|z|3P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3P} - \mathcal{E}^{\circ}_{2S}|} + \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 3S|z|3P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3P} - \mathcal{E}^{\circ}_{3S}|}$$

$$- \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 3D_z|z|3P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3D} - \mathcal{E}^{\circ}_{3P}|} - \frac{2}{3}\frac{[eE\langle 3D_{x+z}|z|3P_x\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3D} - \mathcal{E}^{\circ}_{3P}|} - \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 4S|z|3P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4S} - \mathcal{E}^{\circ}_{3P}|}$$

$$- \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 4D_z|z|3P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4D} - \mathcal{E}^{\circ}_{3P}|} - \frac{2}{3}\frac{[eE\langle 4D_{x+z}|z|3P_x\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4D} - \mathcal{E}^{\circ}_{3P}|} - \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 5S|z|3P_z\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{5S} - \mathcal{E}^{\circ}_{3P}|} \ldots$$

$$\mathcal{E}_{1S} = \mathcal{E}^{\circ}_{1S} - \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 2P_z|z|1S\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{2P} - \mathcal{E}^{\circ}_{1S}|} - \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 3P_z|z|1S\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3P} - \mathcal{E}^{\circ}_{1S}|} - \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 4P_z|z|1S\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4P} - \mathcal{E}^{\circ}_{1S}|} \ldots$$

$$\mathcal{E}_{2S} = \mathcal{E}^{\circ}_{2S} - \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 2P_z|z|2S\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{2P} - \mathcal{E}^{\circ}_{2S}|} - \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 3P_z|z|2S\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3P} - \mathcal{E}^{\circ}_{2S}|} - \frac{1}{3}\frac{[eE\langle 4P_z|z|2S\rangle]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4P} - \mathcal{E}^{\circ}_{2S}|} \ldots$$

$$\mathcal{E}_{3S} = \mathcal{E}^{\circ}_{3S} + \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 2P_z|z|3S\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3S} - \mathcal{E}^{\circ}_{2P}|} - \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 3P_z|z|3S\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3P} - \mathcal{E}^{\circ}_{3S}|} - \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 4P_z|z|3S\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4P} - \mathcal{E}^{\circ}_{3S}|}$$

$$- \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 5P_z|z|3S\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{5P} - \mathcal{E}^{\circ}_{3S}|} \ldots .$$

$$\mathcal{E}_{3D} = \mathcal{E}^{\circ}_{3D} + \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 2P_z|z|3D_z\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3D} - \mathcal{E}^{\circ}_{2P}|} + \frac{2}{3}\frac{\left[eE\langle 2P_x|z|3D_{x+z}\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3D} - \mathcal{E}^{\circ}_{2P}|} + \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 3P_z|z|3D_z\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3D} - \mathcal{E}^{\circ}_{3P}|}$$

$$+ \frac{2}{3}\frac{\left[eE\langle 3P_x|z|3D_{x+z}\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{3D} - \mathcal{E}^{\circ}_{3P}|} - \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 4P_z|z|3D_z\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4P} - \mathcal{E}^{\circ}_{3D}|} - \frac{2}{3}\frac{\left[eE\langle 4P_x|z|3D_{x+z}\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4P} - \mathcal{E}^{\circ}_{3D}|}$$

$$- \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 5P_z|z|3D_z\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{5P} - \mathcal{E}^{\circ}_{3D}|} - \frac{2}{3}\frac{\left[eE\langle 5P_x|z|3D_{x+z}\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{5P} - \mathcal{E}^{\circ}_{3D}|} \ldots .$$

$$\mathcal{E}_{4S} = \mathcal{E}^{\circ}_{4S} + \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 2P_z|z|4S\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4S} - \mathcal{E}^{\circ}_{2P}|} + \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 3P_z|z|4S\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4S} - \mathcal{E}^{\circ}_{3P}|} - \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 4P_z|z|4S\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{4P} - \mathcal{E}^{\circ}_{4S}|}$$

$$- \frac{1}{3}\frac{\left[eE\langle 5P_z|z|4S\rangle\right]^2}{|\mathcal{E}^{\circ}_{5P} - \mathcal{E}^{\circ}_{4S}|} \ldots .$$

En remplaçant dans les expressions ci-dessus les éléments de matrice par leur différentes valeurs d'après le tableau II.1, on obtient les expressions numériques suivantes des déplacements :

$$\mathcal{E}_{2P} = \mathcal{E}^{o}_{2P} - 60.e^2a_o^2E^2$$

$$\mathcal{E}_{3P} = \mathcal{E}^{o}_{3P} - 2{,}5.10^4e^2a_o^2E^2$$

$$\mathcal{E}_{1S} = \mathcal{E}^{o}_{1S} - 1{,}7.e^2a_o^2E^2$$

$$\mathcal{E}_{2S} = \mathcal{E}^{o}_{2S} - 3{,}7.10^2e^2a_o^2E^2 \qquad \text{III.16}$$

$$\mathcal{E}_{3S} = \mathcal{E}^{o}_{3S} - 2{,}5.10^3e^2a_o^2E^2$$

$$\mathcal{E}_{3D} = \mathcal{E}^{o}_{3D} + 2{,}3.10^4e^2a_o^2E^2$$

$$\mathcal{E}_{4S} = \mathcal{E}^{o}_{4S} - 2{,}2.10^4e^2a_o^2E^2$$

Nous remarquons que les résultats ci-dessus sont obtenus en lumière non polarisée, qui excite de la même façon les trois composantes de l'état nP (nP_x, nP_y, nP_z). D'autre part, nous avons supposé que les raies nP et nD se manifestent chacune comme une seule raie (absence d'effet Stark).

Nous soulignons également que les expressions III.16 indiquent que les raies principales (2P, 3P) et les raies de structure fine (1S, 2S, 3S et 4S) se déplacent vers les petites énergies (grandes longueurs d'onde), sous l'influence d'un champ électrique. La raie 3D, par contre se déplace vers les grandes énergies. Ce résultat est dû au fait que l'hybridation des états 3D et 3P, vue leur proximité, est considérable, et entraîne un déplacement vers les grandes énergies.

b) Variation de l'intensité d'oscillateur des raies dans le champ

En l'absence de champ appliqué ($\dot{E} = 0$), le facteur f d'intensité d'oscillateur par cellule élémentaire pour une raie excitonique est donné par :

$$f = \frac{\hbar}{m_o c}|M|^2 \qquad \text{III.17}$$

où M est l'élément de matrice correspondant à la formation d'un exciton. Dans le cas d'un spectre de deuxième classe, on a :

$$M = \sqrt{V_o}\left[\frac{\partial \Phi^o_{n1m}}{\partial r}\right]_{\vec{r}=0}\left[\overrightarrow{grad}_k \int u^*_{v\vec{k}}\,\vec{\varepsilon}.\overrightarrow{grad}_r u_{c\vec{k}}\,d\tau\right]_{\vec{k}=0} \qquad \text{III.18}$$

or
$$\left[\frac{\partial \Phi^o_{n1m}}{\partial r}\right]^2_{\vec{r}=0} = \frac{1}{3\pi a_o^5}\left[\frac{\mu}{m_o \varepsilon}\right]^5 \frac{n^2-1}{n^5}$$

d'où
$$f = C_2\,(\frac{\mu}{m_o})^5\,\frac{n^2-1}{n^5} \quad \text{et} \quad n = 2,\ 3,\ \text{etc} \ldots \qquad \text{III.19}$$

Or, en présence d'un champ électrique ($\vec{E} \neq 0$), la fonction d'onde Φ^o_{n1m} devient par hybridation une fonction perturbée du type : $\Phi_{n1m} = \Phi^o_{n1m} + \alpha\Phi^o_{n'1'm'}$ (où $\Delta l = l' - l = \pm 1$).

En introduisant dans l'expression III.17 les fonctions d'onde normalisées Φ_{n1m} à la place des fonctions Φ^o_{n1m}, on obtient la loi de variation de l'intensité d'oscillateur des raies en fonction du champ électrique. On prévoit une variation quadratique en fonction du champ suivant les lois ci-dessous :

- pour les raies principales,

$$f = f_o.(1-\alpha^2) = f_o.(1-\gamma E^2) \qquad \text{III.20}$$

- pour les raies de structure fine,

$$f = f_o.\alpha^2 = f_o.\gamma E^2 \qquad \text{III.21}$$

où $\alpha^2 = \gamma E^2$ et γ est une constante qui traduit la contribution de tous les éléments de matrice, intervenant dans l'hybridation avec le niveau excitonique considéré.

Ainsi, par exemple, pour le niveau n = 2P, on a :

$$f_{2P}/f_o = 1 - \frac{1}{3}\left[\frac{eE\langle 1S|z|2P_z\rangle}{\mathcal{E}^o_{2P} - \mathcal{E}^o_{1S}}\right]^2 - \frac{1}{3}\left[\frac{eE\langle 2S|z|2P_z\rangle}{\mathcal{E}^o_{2P} - \mathcal{E}^o_{2S}}\right]^2 - \frac{1}{3}\left[\frac{eE\langle 3S|z|2P_z\rangle}{\mathcal{E}^o_{3S} - \mathcal{E}^o_{2P}}\right]^2$$

$$- \frac{1}{3}\left[\frac{eE\langle 3D_z|z|2P_z\rangle}{\mathcal{E}^o_{3D} - \mathcal{E}^o_{2P}}\right]^2 - \frac{2}{3}\left[\frac{eE\langle 3D_{x+z}|z|2P_x\rangle}{\mathcal{E}^o_{3D} - \mathcal{E}^o_{2P}}\right]^2 \quad .... \qquad \text{III.22}$$

ou encore :

$$f_{2P}/f_o = 1 - (\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+ \ ....) = 1 - \alpha^2$$

où $$\alpha^2 = \sum_{i=1}^{n} |\alpha_i|^2 \text{ et } \alpha_i = \frac{eE\langle nS,nD|z|nP\rangle}{\mathcal{E}^o_{nP} - \mathcal{E}^o_{nS,nD}} \qquad \text{III.23}$$

On prévoit donc, d'après les expressions III.20 et 21, que l'intensité des raies principales va décroître lorsque le champ augmente, et ceci au détriment des raies de structure fine qui se renforcent dans le champ.

c) Elargissement des raies

En présence d'un champ électrique, la théorie des perturbations a permis de calculer les lois de déplacement et de variation de l'intensité des raies excitoniques de la série jaune et verte de Cu_2O. Cette théorie ne donne cependant aucune indication sur l'élargissement des raies sous l'action du champ électrique.

Or Sennett [39] a indiqué que les raies d'excitons s'élargissent dans le champ du fait de la destruction des excitons en paires ionisées, et il en déduit une évaluation très approximative de la largeur des raies sous l'action du champ appliqué.

De même, Duke [19] et Ralph [20] dans leurs calculs du coefficient d'absorption en présence d'un champ électrique, prévoient un élargissement notable et rapide des raies excitoniques avant leur disparition totale (voir figures II.6-8). Ces calculs sur le profil des raies d'absorption dans le champ n'ont malheureusement pas été étendus au cas d'excitons de deuxième classe, associés à des transitions faiblement défendues. Toutefois, Ralph [20] a calculé le

profil de la raie n = 1 d'un spectre excitonique de deuxième classe, et la figure II.8 montre que la raie 1S s'élargit considérablement lorsque le champ croît. Il n'est donc pas possible dans le cas des raies des séries jaune et verte, de procéder à une analyse quantitative du profil des raies mesurées dans le champ.

a) Interprétation des structures différentielles d'électroabsorption ou d'électroréflexion à l'aide d'une théorie phénoménologique

Dans leur état actuel, les théories précédentes ne permettent pas une analyse directe et quantitative du profil des raies excitoniques expérimentalement mesuré en présence du champ électrique. En particulier, les calculs de Duke [19] et de Ralph [20] ne tiennent pas compte de la largeur naturelle des excitons à champ nul (interaction exciton-phonon). D'autre part, ces calculs théoriques du profil des raies dans le champ n'ont pas été explicitement développés dans le cas des raies excitoniques de deuxième classe.

Néanmoins, si l'on connaît le profil exact des raies d'absorption (ou des anomalies de réflexion) à champ nul, il est possible d'analyser qualitativement les effets du champ électrique sur ces raies (ou anomalies de réflexion) à l'aide d'une théorie phénoménologique. Dans cette théorie, on tient compte des effets du champ appliqué en introduisant dans les formules donnant le profil des raies à champ nul des paramètres de déplacement $\Delta\nu$ et d'élargissement $\Delta\Gamma$.

Nous développons ci-dessous cette méthode d'analyse dans le cas particulier des raies d'absorption des séries jaune et verte de Cu_2O. Le profil de ces raies excitoniques de deuxième classe est connu. En effet, Toyozawa [56] a montré en tenant compte d'un couplage exciton-phonon faible, que ces raies d'excitons sont des raies Lorentziennes dissymétriques. Grun [57] a vérifié expérimentalement cette hypothèse et il a montré que les raies d'absorption à champ nul des séries jaune et verte peuvent être représentées par une expression de la forme :

$$\log \frac{I_o}{I}(\nu) = D \frac{\Gamma/2 - 2\delta(\nu - \nu_o)}{\Gamma^2/4 + (\nu-\nu_o)^2} \qquad \text{III.24}$$

où $\Gamma = \Delta\nu^-_{1/2} + \Delta\nu^+_{1/2}$ est la largeur de la raie, et $\Delta\nu^-_{1/2}$ et $\Delta\nu^+_{1/2}$

sont les demi-largeurs vers les petites et grandes énergies respectivement.
δ est un facteur de dissymétrie, variant entre $\delta = 0$ et $\delta = 1$, et donné par :

$$\delta = \frac{\Delta\nu^{-}_{1/2} - \Delta\nu^{+}_{1/2}}{\Delta\nu^{-}_{1/2} + \Delta\nu^{+}_{1/2}} \qquad \text{III.25}$$

La constante D est évaluée à partir de la densité optique du sommet de la raie, et

$$D = \frac{1}{2} \log.\frac{I_o}{I}(\nu=\nu_{max}) \qquad \text{III.26}$$

Le coefficient d'absorption K défini par $\log.\frac{I_o}{I}(\nu) = K \cdot x$ est donc proportionnel à :

$$K \propto \frac{\Gamma/2 - 2\delta(\nu-\nu_o)}{\Gamma^2/4 + (\nu-\nu_o)^2} \qquad \text{III.27}$$

Or, les signaux différentiels des spectres d'électroabsorption représentent généralement les variations $\frac{\Delta I}{I}$ de l'intensité lumineuse transmise en fonction de la longueur d'onde.
D'après la définition du coefficient d'absorption on a,

$$\Delta K = -\frac{1}{x} \cdot \frac{\Delta I}{I} \qquad \text{III.28}$$

et par conséquent, les variations $\frac{\Delta I}{I}$ mesurées expérimentalement sont directement proportionnelles à la variation ΔK du coefficient d'absorption.

A partir de la formule III.27, donnant le profil de la raie à champ nul, on déduit la variation ΔK du coefficient d'absorption résultant soit d'un déplacement $\Delta\nu$ ou d'un élargissement $\Delta\Gamma$ de cette raie sous l'action d'un champ appliqué.

- Cas d'un déplacement

Si la raie se déplace dans le champ d'une quantité $\Delta\nu(cm^{-1})$, on a

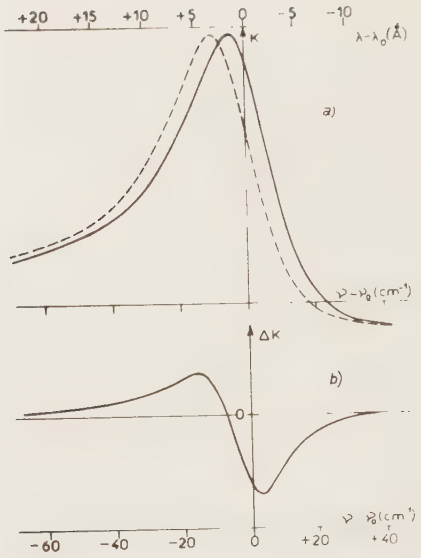


Figure III.7 -
Courbe d'électroabsorption
résultant d'un déplacement
(raie 2P de la série jaune).

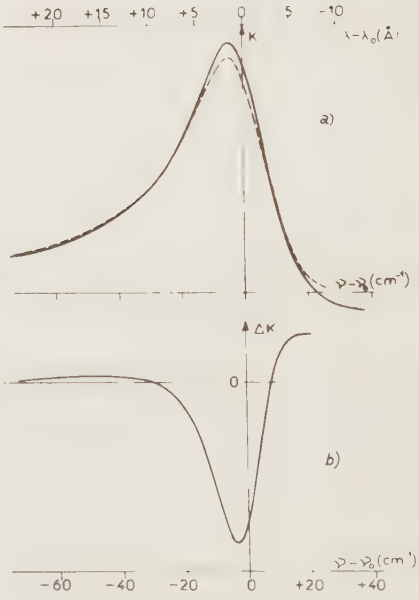


Figure III.8 -
Courbe d'électroabsorption
résultant d'un élargissement
(raie 2P de la série jaune).

$$\Delta K = \frac{2\delta(\nu-\nu_o)(\Gamma+\Delta\Gamma) + (\nu-\nu_o)^2 - \frac{\Gamma^2}{4} - \frac{\Gamma}{2}\cdot\Delta\Gamma}{\left[\left(\frac{\Gamma}{2}+\Delta\Gamma\right)^2+(\nu-\nu_o)^2\right]\left[\frac{\Gamma^2}{4}+(\nu-\nu_o)^2\right]}\,\Delta\Gamma \qquad \text{III.31}$$

Les valeurs de ν qui annulent cette expression sont reliées à la largeur Γ et à l'élargissement $\Delta\Gamma$ par la formule ci-dessous :

$$\nu_1 - \nu_2 = \Gamma \cdot \sqrt{1 + 2\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma} + \frac{4\delta^2(\Gamma+\Delta\Gamma)^2}{\Gamma^2}} \qquad \text{III.32}$$

Les expressions III.29 et 31 donnent le profil des signaux différentiels d'électroabsorption résultant soit d'un déplacement ou d'un élargissement d'une raie Lorentzienne dissymétrique. Ces signaux différentiels sont représentés sur les figures III.7 et III.8 dans le cas de la raie n = 2 de la série jaune de Cu_2O. L'allure des spectres d'électroabsorption est bien distincte dans les deux cas de figures. Dans le cas d'un déplacement la structure différentielle est caractérisée par deux extremums, l'un positif et l'autre négatif. L'extremum négatif est plus intense que l'extremum positif ; la structure différentielle est dissymétrique et ne s'annule que pour une seule valeur de ν voisine de ν_o.

Dans le cas d'un élargissement par contre, la structure différentielle ΔK est surtout caractérisée par un extremum négatif intense et deux valeurs de ν qui annulent ce signal. Il est donc possible de préciser les effets du champ sur une raie Lorentzienne à partir du profil caractéristique du signal différentiel observé.

Dans les champs électriques intenses, on observe en général une superposition des deux effets précédents.

CHAPITRE IV

ETUDE THEORIQUE DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LE SPECTRE EXCITONIQUE DE CuCl

1. SYMETRIE DU CRISTAL. STRUCTURE DE BANDES

Le chlorure cuivreux cristallise dans le système cubique, son réseau est celui de la blende. Les atomes de Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées et les atomes de Cu^+ un réseau identique décalé du quart de la diagonale principale (figure IV.1). La symétrie ponctuelle du cristal est celle du groupe T_d qui comprend toutes les opérations de symétrie du tétraèdre (groupe T), avec en plus les six symétries par rapport aux plans passant par le centre 0 et les six arêtes du tétraèdre. Le système d'axes de ce groupe T_d est le système d'axes du tétraèdre, à savoir :

- 3 axes C_2 (d'ordre 2) passant par le centre des faces opposées du cube ;
- 4 axes C_3 (d'ordre 3) joignant les sommets opposés du cube.

Le groupe T_d contient 24 éléments de symétrie, groupés en cinq classes :

- E, $3C_2$
- 8 rotations C_3 et C_3^2
- 6 rotations-réflexions S_4 et S_4^3
- 6 réflexions σ par rapport aux plans diagonaux.

où S_n désigne une rotation-réflexion, c'est-à-dire une rotation C_n suivie par une symétrie σ_h par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe ($S_n = C_n\sigma_h$).

Le réseau du chlorure cuivreux est caractérisé par l'absence de centre d'inversion, d'où absence d'opération d'inversion. Les représentations irréductibles et les caractères de ces représentations du groupe T_d sont indiqués dans le tableau IV.1.2.

La structure de bandes aux différents points de symétrie élevée de la zone de Brillouin a été calculée par Song [58], en utilisant la méthode combinée des liaisons fortes et des ondes planes orthogonalisées. Ces calculs ont montré que les bandes de valence supérieures résultent d'un mélange appréciable d'orbitales 3d de Cu^+ et d'orbitales 3p de Cl^-. La bande de valence $\Gamma_{15}^{(1)}$ la plus élevée a une symétrie globale P. Elle est principalement d'origine 3d de Cu^+ et elle est très plate avec le maximum à Γ . Les deux bandes de valence suivantes sont d'origine 3P et 3S de Cl^-. L'interaction entre 3D et 3P au centre Γ de la zone de Brillouin est importante. Les deux bandes de conduction sont d'origine 4S et 4P de Cu^+. La bande de conduction Γ_1 la plus basse a la symétrie sphérique S.

La structure de bandes de CuCl avec les représentations correspondantes est représentée sur la figure IV.2.

Le couplage spin-orbite décompose la bande de valence supérieure $\Gamma_{15}^{(1)}$ en deux bandes Γ_7 et Γ_8 ($\Gamma_{15}^{(1)} \cdot \vartheta_{1/2} = \Gamma_7 + \Gamma_8$) et la bande de conduction Γ_1 devient une bande Γ_6 ($\Gamma_1 \cdot \vartheta_{1/2} = \Gamma_6$).

2. TRANSITIONS EXCITONIQUES

Les transitions étudiées dans ce mémoire ont lieu entre la bande de valence supérieure $\Gamma_{15}^{(1)}$ dédoublée par couplage spin-orbite, et la bande de conduction inférieure Γ_1. Dans le cas de CuCl, la bande Γ_7 est la bande de valence supérieure. Le calcul de la séparation $\Delta\mathcal{E}$ de ces bandes Γ_7 et Γ_8, avec $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}(\Gamma_8) - \mathcal{E}(\Gamma_7)$ = - 0,08 eV, démontre bien l'inversion de la séparation $\Gamma_8 - \Gamma_7$, révélée d'autre part par l'expérience. On a : $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}(\Gamma_8) - \mathcal{E}(\Gamma_7)$ $= \frac{3}{2} |a^2\xi_p - b^2\xi_d|$ et $a^2 + b^2 = 1$.

où a,b sont les coefficients de mélange des fonctions p et d à Γ, et ξ_p et ξ_d sont des paramètres de couplage spin-orbite atomiques corrigés.

Les excitons associés aux transitions bande à bande $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ et $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$ forment deux séries excitoniques de première classe, respectivement appelées série fine et série diffuse [59-61]. La symétrie globale des niveaux excitoniques est

$$\begin{aligned} \Gamma_7 \times \Gamma_6 \times \Gamma_1 &= \Gamma_4 + \Gamma_2 \quad \text{pour la série fine} \\ \Gamma_8 \times \Gamma_6 \times \Gamma_1 &= \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \quad \text{pour la série diffuse.} \end{aligned} \qquad \text{IV.1}$$

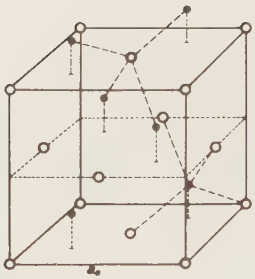


Figure IV.1 - Structure de CuCl.

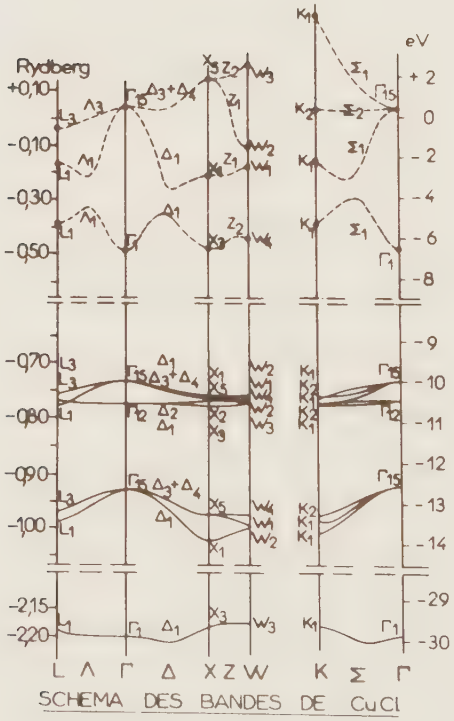


Figure IV.2 - Schéma des bandes de CuCl [d'après K.S. Song[101]].

	E	$3C_2$	$6S_4^+, S_4^-$	6σ	$8C_3^+, C_3^-$
Γ_1 ou A_1	1	1	1	1	1
Γ_2 ou A_2	1	1	-1	-1	1
Γ_3 ou E	2	2	0	0	-1
Γ_4 ou T_1	3	-1	1	-1	0
Γ_5 ou T_2	3	-1	-1	1	0

Tableau IV.1

Tableau des caractères du groupe simple T_d

Γ	E	$\bar{E}$	$6C_4^2$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$6I.C_4$	$6I.\bar{C}_4$	$12I.C_2$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	2	2	2	-1	-1	0	0	0
Γ_4	3	3	-1	0	0	-1	-1	1
Γ_5	3	3	-1	0	0	1	1	-1
Γ_6	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
Γ_7	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
Γ_8	4	-4	0	-1	1	0	0	0

Tableau IV.2

Tableau des caractères du groupe double T_d

D'après ces formules on vérifie que les transitions vers les états excitoniques nS sont bien permises dans l'approximation dipolaire électrique $[\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4 (x,y,z)]$, d'où l'observation de deux transitions dipolaires, résultant de la séparation spin-orbite de la bande de valence supérieure.

3. INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LE SPECTRE EXCITONIQUE DE CuCl

Le réseau du chlorure cuivreux a la structure de la blende, il est donc caractérisé par l'absence d'un centre de symétrie (ou centre d'inversion). De ce fait, les bandes d'énergie de CuCl ne possèdent pas de parité propre. Cette absence de centre d'inversion se traduira par l'existence d'effets électrooptiques linéaires dans ce cristal. On prévoit par conséquent en présence d'un champ électrique, en plus d'un effet quadratique du champ sur les excitons (analogue à celui observé dans le spectre de Cu_2O), un effet linéaire du champ sur les bandes d'énergie ou " effet Stark " du cristal se traduisant par un effet électrooptique linéaire sur les excitons de CuCl.

a) Effet électrooptique linéaire

L'effet d'un champ sur des cristaux cubiques ne possédant pas de centre d'inversion (ZnS, CuCl, ..) a été étudié par de nombreux auteurs [62-63] dans la région de transparence du cristal.

Dans ce cas, les propriétés optiques du cristal sont parfaitement décrites par l'indice de réfraction n (réel) du cristal. En l'absence de toute perturbation externe, le cristal de CuCl est cubique et l'ellipsoïde des indices se réduit à une sphère. Il y a isotropie complète des propriétés optiques.

En présence d'un champ électrique la sphère des indices se transforme en un ellipsoïde et le cristal devient biréfringent : c'est l'effet Pockels (électrobiréfringence linéaire).

Cette variation linéaire Δn de l'indice suivant les directions des axes principaux de l'ellipsoïde des indices a été calculée par Namba et Sterzer et al. [62] [63].
Cependant, les transitions excitoniques que nous étudions ont lieu dans des régions de forte absorption ($K \simeq 10^5$ cm^{-1}), et les propriétés

optiques sont alors décrites par le tenseur diélectrique complexe $[\varepsilon]$ ou par l'indice complexe $n^* = n + ik$. L'application d'un champ électrique au cristal modifie par conséquent aussi bien l'indice de réfraction n que l'indice d'absorption k. La variation résultante ΔR du coefficient de réflexion R se met alors sous la forme :

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta n + \beta \Delta k \qquad \text{IV.2}$$

Dans le cas de cristaux cubiques, où les axes principaux de l'ellipsoïde des indices coïncident avec ceux de l'ellipsoïde d'absorption, on prévoit alors les mêmes lois de variation pour Δn et Δk. De ce fait, les théories antérieures de Namba, Sterzer et al. permettent néanmoins de rendre compte qualitativement des phénomènes électrooptiques linéaires observés dans CuCl [64] [65] [66].

Mohler [66] a étudié le problème général en considérant le tenseur diélectrique complexe $[\varepsilon]$. Il a montré que dans le cas d'un cristal de symétrie T_d, la variation $\Delta\varepsilon$ de ce tenseur est, au premier ordre dans le champ E, de la forme :

$$\Delta\varepsilon(\nu,E) = l_5(\nu) \begin{pmatrix} 0 & \gamma & \beta \\ \gamma & 0 & \alpha \\ \beta & \alpha & 0 \end{pmatrix} E + ... \qquad \text{IV.3}$$

où l_5 est un coefficient électrooptique complexe qui peut être déterminé à partir des mesures expérimentales de réflexion et d'électroréflexion.
α, β et γ sont les cosinus directeurs du champ électrique par rapport aux axes cristallographiques du cristal.

Cette variation $\Delta\varepsilon$ du tenseur diélectrique entraîne une variation $\frac{\Delta R}{R}$ correspondante du coefficient de réflexion R représentée par :

$$\frac{\Delta R}{R} = 2L_5(\alpha'\beta'\gamma + \beta'\gamma'\alpha + \gamma'\alpha'\beta)E \qquad \text{IV.4}$$

où les coefficients électrooptiques l_5 et L_5 sont reliés par les relations Kramers-Kronig.

Dans la formule IV.4, α', β' et γ' désignent les cosinus directeurs du vecteur électrique $\vec{E}$, dirigé suivant les axes principaux du tenseur $\Delta\varepsilon$.

b) Effet quadratique du champ électrique sur les excitons

A champ nul ($\vec{E} = o$), les raies excitoniques des séries fine et diffuse de CuCl correspondent à des transitions dipolaires électriques permises vers des états S (spectre de première classe). Les transitions vers les états nS seules étant permises, on n'observera pas de transitions vers des états nP. Cependant, la présence d'un champ électrique ($E \neq o$) modifie les règles de sélection usuelles. Il y a hybridation des fonctions d'onde des différents états et de ce fait les états P acquièrent un caractère partiel S. Cette hybridation lève alors partiellement l'interdiction des transitions vers les états nP, et on prévoit donc l'apparition de raies faibles nP dites de structure fine (voir figure II.4a). On doit donc s'attendre dans le champ électrique, à observer une véritable structure fine de l'exciton comme dans le cas de Cu_2O.

D'autre part, les raies principales nS vont diminuer d'intensité au profit des raies de structure fine nP qui apparaissent et se renforcent dans le champ appliqué. D'après la théorie de Haken, ces variations d'intensité des raies ainsi que le déplacement des raies résultant du fait de l'hybridation entre les différents états excitoniques, sont une fonction quadratique du champ appliqué (effet quadratique).

Un calcul analogue à celui du chapitre précédent concernant Cu_2O et basé sur la théorie des perturbations peut être effectué dans le cas des excitons de première classe. Des effets identiques sont prévus en présence d'un champ électrique.

Cependant, une analyse détaillée ne présente que peu d'intérêt dans le cas des spectres excitoniques de CuCl. En effet, dans ces spectres excitoniques de première classe on n'observe que deux ou trois raies au plus d'une série. D'autre part, le recouvrement des différentes raies des séries fine et diffuse est important et rend difficile une analyse quantitative des effets du champ sur ces raies.

Les calculs de Duke et Ralph sur le profil de l'absorption

des raies de première classe (transitions permises) ainsi que la valeur des champs d'ionisation donnée par ces auteurs fournissent néanmoins une base de discussion pour les effets observés.

L'étude des effets du champ électrique sur les spectres excitoniques de CuCl,effectuée en collaboration avec Monsieur Daunois, entre dans le cadre d'une étude systématique sur les halogénures cuivreux (CuCl, CuBr, CuI). Nous ne présenterons dans ce mémoire que les premiers résultats concernant les spectres excitoniques de CuCl, perturbés par l'application d'un champ électrique.

CHAPITRE V

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

1. INTRODUCTION

L'étude des changements dans les propriétés optiques d'un solide en présence d'un champ électrique externe requiert l'application de champs électriques de l'ordre de 10^5 V/cm. Selon que le champ électrique $\vec{E}$ appliqué est constant ou variable, on utilisera, pour l'étude des spectres excitoniques perturbés, soit une méthode de détection classique, soit une méthode de détection différentielle ou méthode de modulation.

Les mesures d'absorption et de réflexion de l'oxyde et du chlorure cuivreux dans un champ électrique sont effectuées aux basses températures parce que :

- On réduit ainsi de façon considérable les vibrations thermiques du réseau, favorisant de ce fait l'apparition, dans le spectre, de structures qui étaient noyées dans un continuum d'absorption à la température ordinaire (293°K)*.
- La résistivité des échantillons de Cu_2O et CuCl augmente considérablement (de plusieurs puissances de 10) aux basses températures, rendant ainsi possible l'application de champs électriques d'intensité environ 10^5 V/cm.

D'autre part, l'étude de l'anisotropie des propriétés optiques de Cu_2O et CuCl résultant de l'application d'un champ électrique, n'est possible qu'en utilisant des monocristaux orientés.

On se propose de décrire très brièvement les différentes méthodes et techniques employées dans cette étude, en insistant toutefois plus spécialement sur les techniques récentes de modulation. En effet, ces techniques de modulation des

---

* *En effet, à cette température de 293°K, l'énergie thermique (d'environ $2,5.10^{-2}$ eV) est en général supérieure aux énergies de liaison des excitons, qui sont alors ionisés (thermoionisation).*

propriétés optiques par un paramètre variable (par exemple champ électrique) ont connu tout récemment un développement considérable [67-68]. Ceci s'explique, en particulier, par le fait que les études antérieures des spectres optiques utilisant des méthodes de détection conventionnelles n'ont donné que peu de résultats (à quelques rares exceptions près dont CdS, Cu_2O), et nécessitent généralement l'application de champs électriques constants élevés (> 10^5 V/cm).

2. PREPARATION DES CRISTAUX DE Cu_2O et CuCl *

Les monocristaux de cuprite sont préparés par recristallisation à partir de cuivre polycristallin [69]. On obtient ainsi des cristaux épais de cuprite dont les cristallites ont des dimensions acceptables (≃ 1 cm^2). Il est alors possible de choisir l'orientation souhaitée en sciant et repolissant ces cristaux, de façon à faire coïncider la normale à leur plan avec l'un des trois axes principaux (C_2, C_3 ou C_4) du cristal. L'orientation de ces cristaux est déterminée par diagramme de Laue en retour et ceci avec une précision de l'ordre de 1°.

A partir de ces monocristaux, d'épaisseur variant de 1 à 5 mm, on peut obtenir par polissage des lames minces de cuprite d'environ 100 µ. Mais le polissage écrouit considérablement la surface du cristal, introduisant ainsi des tensions supplémentaires. De plus, une surface polie ne possède plus les propriétés intrinsèques d'un réseau cristallin, ce qui affecte considérablement l'observation des spectres d'absorption et surtout des spectres de réflexion de ce cristal. Souvent même, les spectres de réflexion ne sont plus observés. Pour faire disparaître les traces du polissage, on attaque alors la surface du cristal de cuprite, soit par une solution d'acide nitrique dilué ou par une solution aqueuse d'acide sulfurique et d'eau oxygénée.

De fortes tensions internes apparaissent dans le cristal lorsque les échantillons de cuprite sont refroidis

---

* *Ces cristaux ont été fournis par le service de Chimie du Laboratoire. Je tiens ici à remercier Monsieur Schwab et Mademoiselle Joucla, et plus spécialement Madame Robino qui a orienté les différents cristaux.*

trop rapidement [70]. Pour obtenir des cristaux pratiquement exempts de tension, on procède alors à un refroidissement très lent des échantillons (24 à 48 heures). Les cristaux orientés, utilisés au cours de cette étude possédaient néanmoins, du fait de leur fabrication, des tensions internes et il n'était plus possible de procéder à un recuit et un refroidissement sans risquer de les sacrifier.

Ces cristaux de cuprite, dont les caractéristiques électriques ont été mesurées au laboratoire [71], présentent une conductivité du type p d'environ 10^{-7} mho/cm à 293°K et 10^{-12} mho/cm à 4,2°K.

Les monocristaux de CuCl sont obtenus par transport physique en phase gazeuse à partir du produit initial, plusieurs fois purifié et resublimé sous vide [72]. Ces cristaux, d'environ 1 cm^2 de surface, sont alors orientés suivant la direction souhaitée comme dans le cas de la cuprite. Les surfaces finement polies sont ensuite attaquées par une solution de 50 % d'acide chlorhydrique dans l'eau.

La conductivité du chlorure cuivreux est du type p d'environ 10^{-8} mho/cm à température ordinaire (293°K) et 10^{-14} mho/cm à 4,2°K.

Les spectres de réflexion et d'absorption obtenus après différentes attaques sont très voisins de ceux du cristal synthétique non traité.

3. DISPOSITIFS CRYOGENIQUES

Les mesures ont été effectuées à différentes températures : à la température de 85°K ainsi qu'aux températures d'ébullition de l'azote liquide (77°K) et de l'hélium liquide (4,2°K)*. Nous avons utilisé deux types de cryostats :

---

* *Ces températures ont été mesurées à l'aide de la position spectrale de la raie 1S de la série jaune de Cu_2O. La position de cette raie est extrêmement sensible aux variations de température entre 300°K et 20°K et fournit une mesure de température suffisamment précise (à ± 1°K).*

- d'une part, un cryostat métallique simple, construit au laboratoire pour les mesures à 85°K et 77°K (voir figure V.1);

- d'autre part, un cryostat double en pyrex pour les mesures à 4,2°K (voir figure V.2).

Dans le cryostat métallique, l'échantillon est situé dans un tube intérieur en acier inoxydable muni, à ses extrémités, de fenêtres optiques. Il peut être refroidi, soit par de l'azote liquide ou par le gaz d'azote, eux-mêmes refroidis par l'azote liquide du vase extérieur. Le remplissage du tube intérieur par l'azote liquide se fait par la méthode du siphon, ce qui permet d'éviter tout contact du liquide froid avec l'air ambiant. Les bulles dans l'azote liquide sont évitées en maintenant au-dessus du liquide une légère surpression de gaz d'azote (≃ 1 atmosphère).

Dans le cryostat double en pyrex, l'échantillon est plongé directement dans le liquide d'hélium. Les fils d'amenée de la haute tension à l'échantillon ont été choisis en acier inoxydable, de très faible diamètre (2/10 mm) pour éviter au maximum les pertes thermiques considérables par conduction. Ceci a permis une autonomie de travail d'environ 6 heures à 8 heures avec un litre d'hélium liquide seulement.

4. TECHNIQUES D'APPLICATION DU CHAMP ELECTRIQUE

Des champs électriques uniformes sont obtenus avec des matériaux très résistants, en utilisant la technique du "sandwich" capacitif (voir figure V.3). Dans ce cas, le champ électrique alternatif est appliqué capacitivement au cristal par l'intermédiaire d'électrodes conductrices et transparentes de SnO_2 et de feuilles de mica servant de diélectrique. Cette technique présente, en plus des difficultés techniques de réalisation (isolation, obtention de contacts transparents de SnO_2 par voie chimique, etc.), un inconvénient majeur. En effet, le champ électrique est dirigé dans le sens de propagation de la lumière, ce qui rend sans intérêt les études en lumière polarisée.

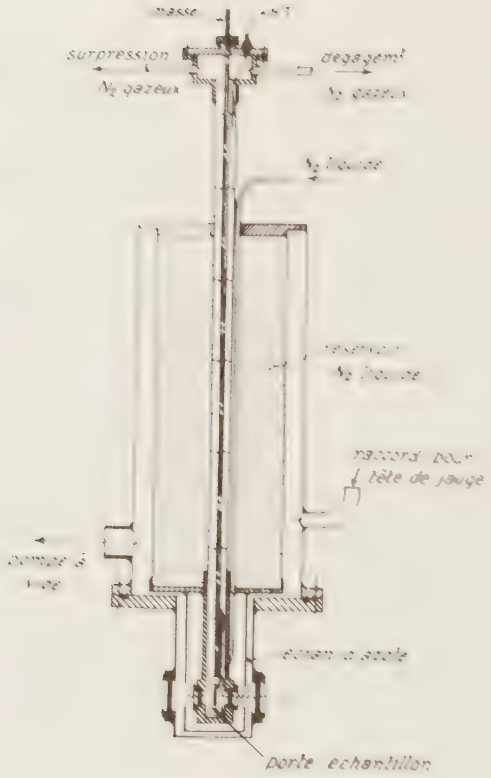


Figure V .1 -
Cryostat métallique simp
à conduction gazeuse ou
azote liquide.

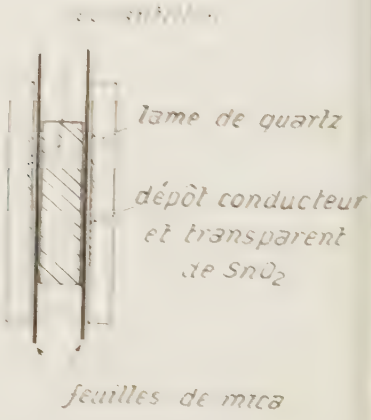


Figure V .3 -
Dispositif d'application du
champ (sandwich à électrodes
semi-transparentes).

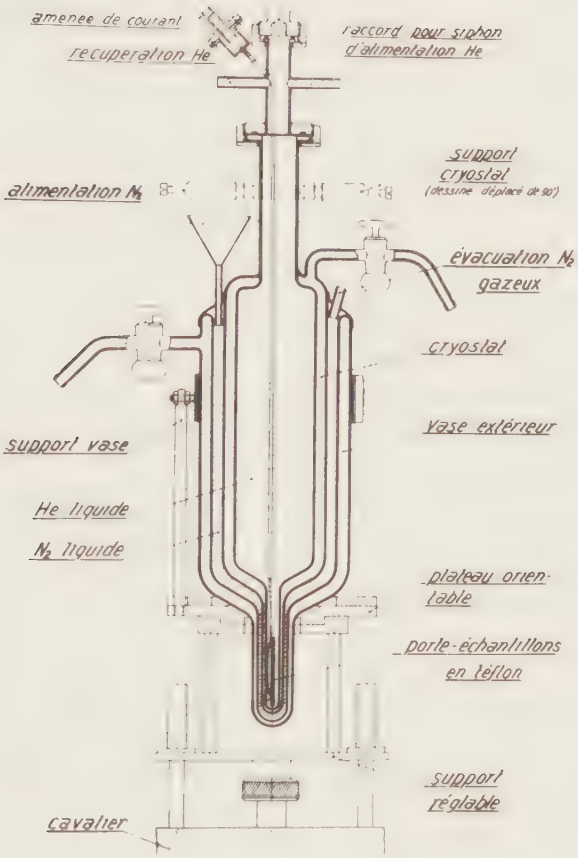
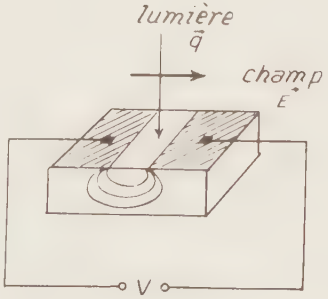


Figure V.2 -
Cryostat double en pyrex à hélium liquide.

Figure V.4 -
Dispositif d'application du champ (électrodes coplanaires). Distribution des lignes de champ.



Pour ces raisons, nous avons principalement utilisé la configuration de la figure V.4, où le champ électrique est appliqué directement à la surface de l'échantillon au moyen de deux électrodes d'or sublimé et séparées par un espace interélectrode d'environ 0,5 mm. Ces électrodes sont disposées perpendiculairement aux axes cristallographiques C_4, C_2 et C_3 situés dans le plan de l'échantillon d'orientation respective : [001] [110] ou [111] selon les différents cas étudiés.

Dans cette géométrie, le champ électrique appliqué est perpendiculaire à la direction de la propagation de la lumière, ce qui permet de mesurer l'absorption et la réflexion du cristal en lumière polarisée, soit parallèlement, soit perpendiculairement au champ (électroabsorption ou réflexion transverse). D'autre part, cette méthode présente l'avantage que la lumière incidente est réfléchie directement par la face libre du cristal. L'obtention de champs électriques supérieurs à 10^5 V/cm est surtout limitée par des claquages entre les électrodes, soit à la surface même de l'échantillon, soit dans le milieu ambiant entourant l'échantillon. Cette limite de rupture du champ électrique est d'autant plus élevée que l'échantillon est plus résistant et qu'il est immergé dans un liquide jouant le rôle d'isolant électrique, par exemple l'azote ou l'hélium liquide. A ce sujet, nous notons que l'hélium gazeux est un mauvais diélectrique et il est alors préférable, dans les mesures à 85°K où l'échantillon est refroidi par un gaz d'échange, d'utiliser du gaz d'azote.

Ces champs électriques, généralement de l'ordre de 10^4 à 10^5 V/cm sont obtenus en appliquant à l'échantillon, soit une tension continue de quelques kV à 10 kV, soit une tension alternative de quelques kV, à une fréquence variable de 50 à 400 cps.

Le générateur de tension continue est du type classique; il délivre une tension de 0 à 10 kV, sous une intensité de 15 mA au maximum. S'il y a rupture de tension au cours de l'expérience, la haute tension est automatiquement coupée dès que l'ampérage dépasse cette limite de 15 mA.

Le générateur de tension alternative a été réalisé à partir d'un générateur basse fréquence (0 à 400 cps), et la basse tension est amplifiée par un transformateur jusqu'à une tension variable entre 0 et 5 kV. Si le courant dépasse 10 mA, le générateur est disjoncté. Cet appareil peut être également piloté par un signal de référence d'environ 1 Volt et délivré par l'amplificateur synchrone. Inversement, un signal alternatif d'environ 1 Volt, prélevé au niveau du générateur basse tension, peut aussi piloter la chaîne référence de l'amplificateur synchrone.

Les intensités E du champ électrique que nous indiquerons ne sont que des valeurs moyennes calculées à partir du potentiel appliqué V et de la distance interélectrode e : ($E = \frac{V}{e}$).

Plusieurs auteurs [73] ont calculé la distribution du champ dans cette configuration en supposant, pour simplifier, que la conductivité du cristal est suffisamment grande pour que le champ électrique normal au cristal soit nul, sauf aux contacts des électrodes. En pratique, ce champ normal à la surface du cristal est d'autant plus négligeable que la constante diélectrique du cristal est plus grande que la constante diélectrique du milieu environnant, ce qui est réalisé dans la plupart des cas. Dans cette approximation, la distribution du potentiel dans la région située entre les contacts est assez correctement représentée par la distribution bi-dimensionnelle de la figure V.4. Le champ devient infini aux contacts, mais il est à peu près uniforme dans une large région centrée au milieu de l'espace interélectrode. Cette uniformité dans l'espace entre les électrodes est d'autant meilleure que le rapport $\frac{e}{d}$ de l'espace interélectrode à l'épaisseur de l'échantillon est d'autant plus grand. Les calculs effectués par Forman, Aspnès et Cardona [73] ont montré qu'il faut tenir compte, dans l'évaluation du champ $E = q.\frac{V}{e}$ d'un facteur de correction q variable. La variation du facteur q entre (0,65 et 0,85) est représentée sur la figure V.5 en fonction du paramètre $\frac{e}{d}$. Dans nos expériences, ce paramètre varie entre

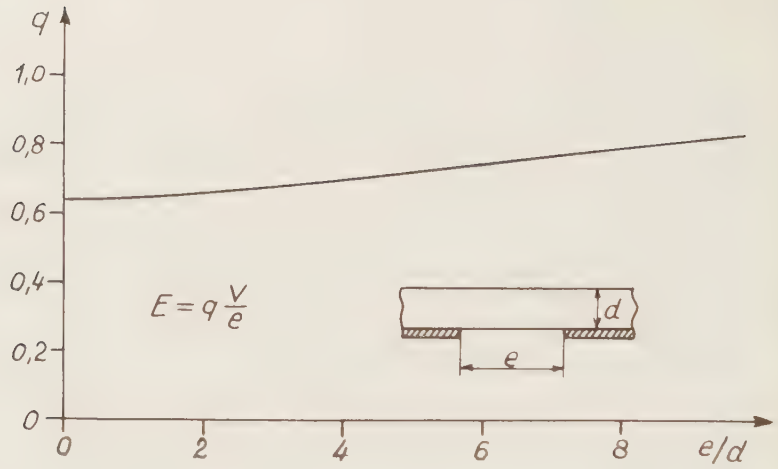


Figure V.5 - Facteur de correction q pour l'évaluation du champ (dispositif à électrodes coplanaires) [d'après Forman et al.[73]].

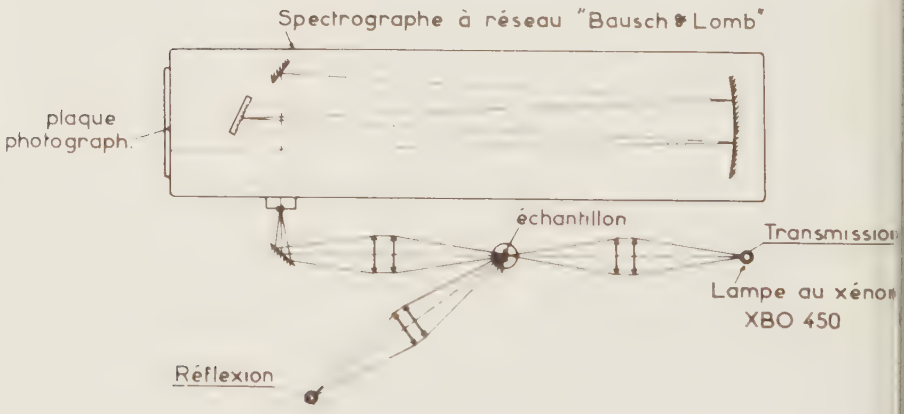


Figure V.6 - Montage spectrophotographique.

0,5 et 0,9 et il n'est malheureusement pas possible de s'approcher du cas idéal d'un cristal très mince et d'un espace interélectrode grand.

Compte tenu de ces considérations, nous estimons que les intensités moyennes que nous indiquerons sont précises à 20 % près, dans le cas le plus défavorable, et que les champs électriques sont assez uniformes.

Du fait de la photoconductivité importante des échantillons utilisés, il est absolument impératif d'éclairer ces échantillons en lumière monochromatique. En effet, l'éclairement direct par une lampe spectrale intense provoque une chute brutale de la résistance du cristal et entraîne une distribution non homogène du champ dans ce cristal.

D'autre part, vu la faible impédance de sortie du générateur ($\simeq$ 5 kΩ) et les impédances (self et capacité) faibles du système par rapport à la résistance de l'échantillon ($> 10^9$ Ω), les signaux variables appliqués au cristal ne sont pas déformés, ce qui permet une analyse des signaux différentiels observés.

5. MONTAGES OPTIQUES

Pour étudier les spectres d'absorption et de réflexion de Cu_2O et CuCl en présence d'un champ électrique, nous avons utilisé deux méthodes de détection différentes selon que le champ appliqué est constant ou variable.

Dans la première méthode dite classique, les spectres optiques perturbés par l'application d'un champ électrique constant sont étudiés au moyen des deux montages suivants :

- d'une part, un montage spectrographique, comprenant un spectrographe Bausch et Lomb de haute dispersion (4 Å/mm), permet de photographier les spectres étudiés (figure V.6). Dans ce montage, il est préférable d'utiliser, en plus, un prémonochromateur très ouvert pour éclairer l'échantillon avec une bande de lumière monochromatique d'environ 50 Å. Ceci pour éviter une chute brutale de la résistance de l'échantillon éclairé directement par une lampe au xénon de haute puissance.

- d'autre part, un montage spectrophotométrique (74) utilisant un monochromateur de faible bande passante (0,3 Å) permet d'enregistrer simultanément la lumière incidente, la lumière transmise ou réfléchie (figure V.7).

Ces mesures d'intensité lumineuse permettent ensuite d'évaluer le coefficient d'absorption K et le facteur de réflexion R. A partir des courbes d'absorption, on obtient les facteurs f d'intensité d'oscillateur en mesurant l'aire des raies d'absorption (74).

La deuxième méthode dite de modulation, est une méthode différentielle dans laquelle un champ électrique variable module les constantes optiques du cristal. Cette modulation de faible amplitude de l'intensité lumineuse transmise I_t (ou réfléchie I_R) est ensuite détectée par un photomultiplicateur, puis mesurée et amplifiée au moyen d'un amplificateur synchrone à asservissement de phase*. Cet amplificateur synchrone délivre, à la sortie, un signal proportionnel à la variation ΔI (ou ΔR) de l'intensité lumineuse transmise (ou réfléchie). D'autre part, un électromètre également relié au photomultiplicateur permet de mesurer et d'amplifier l'intensité transmise I(E) (ou réfléchie) en présence du champ. Si la modulation est de faible amplitude (inférieure à 10^{-2}) alors l'intensité I(E) dans le champ est pratiquement égale à l'intensité I(O) à champ nul et on a : $I(E) \simeq I(O)$. L'amplitude de la modulation ΔI (ou ΔR) ainsi que l'intensité de la lumière transmise I (ou réfléchie R) sont mesurées directement par l'amplificateur synchrone et par l'électromètre respectivement. La connaissance de la grandeur de ces signaux permet alors de déterminer l'amplitude de la variation relative des intensités lumineuses transmise et réfléchie.

A partir de ces deux signaux ΔI et I, on peut directement obtenir le rapport $\frac{\Delta I}{I}$ (ou $\frac{\Delta R}{R}$) ; pour ce faire, nous avons utilisé un module opérationnel (Analog Device 420 A) monté en diviseur. Dans ce système, la quantité I au dénominateur ne

---

* *Pour simplifier les notations, on désignera par la suite, par les symboles I et R respectivement, les intensités de lumière transmise et réfléchie.*

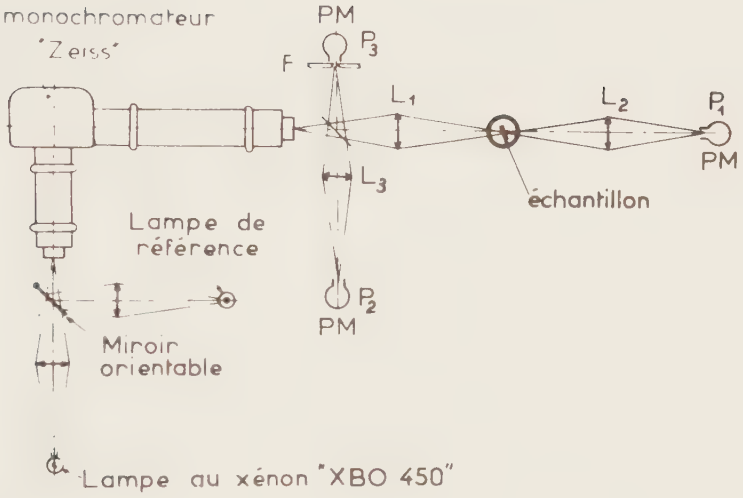


Figure V.7 - Montage spectrophotométrique.

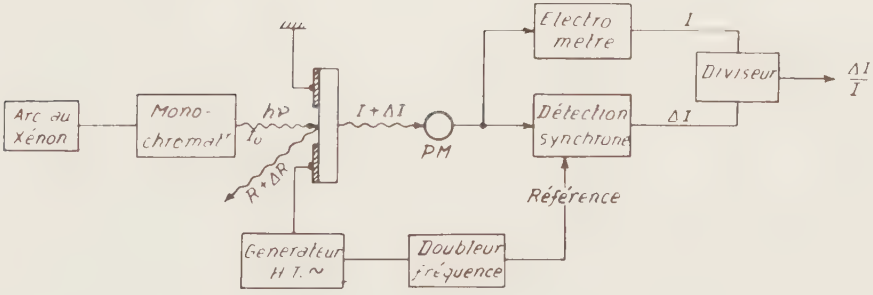


Figure V.8 - Schéma du montage différentiel.

doit jamais être inférieure à 1 volt. En conséquence, cette quantité I doit encore être amplifiée à la sortie de l'électromètre par un amplificateur opérationnel. Si les signaux amplifiés ΔI et I ne dépassent pas une valeur de 5 volts, la linéarité du système est bonne et la précision est de l'ordre de 1 %. Dans certains cas (exemple : séries jaune et verte de Cu_2O), les variations ΔI causées par l'application d'un champ sont très importantes. Il est alors préférable d'enregistrer séparément les signaux ΔI et I. En effet, l'intensité I(E) n'est plus voisine de I(O) et elle varie considérablement en fonction du champ appliqué $\vec{E}$. Le schéma de cette installation est représenté sur la figure V.8. Ce montage comprend, en plus, un monochromateur ouvert à f/4,5, une lampe à arc au xénon sous haute pression et, éventuellement, un doubleur de fréquence (pont de diodes) si l'on veut détecter à la fréquence double du champ appliqué.

Pour permettre la détection de signaux de faible amplitude ($\frac{\Delta I}{I} \simeq 10^{-6}$), il faut réduire au maximum les différentes sources de bruit (bruit thermique des résistances, bruit blanc, etc...)

En particulier, le bruit blanc est proportionnel à la racine carrée de l'intensité lumineuse et, par conséquent, le rapport signal sur bruit est lui-même proportionnel à $I^{1/2}$. Par conséquent, on a donc intérêt à disposer de sources lumineuses très intenses ainsi que de monochromateurs très ouverts, pour obtenir un rapport signal sur bruit favorable.

6. PRINCIPE DE LA DETECTION SYNCHRONE

La méthode de modulation des propriétés optiques d'un solide par un paramètre variable (exemple : le champ électrique) a connu récemment un développement considérable. Ceci est dû au fait que cette méthode de détection est extrêmement sensible et qu'elle permet d'extraire des signaux faibles noyés dans le bruit.

L'élément de base du montage optique différentiel décrit ci-dessus (figure V.8) est la détection synchrone ou amplificateur synchrone à asservissement de phase. Cet

amplificateur synchrone est un système de détection à bande de fréquences très étroite, dont la fonction est de sélectionner, dans un spectre de signaux appliqué à son entrée, une bande de fréquences et de convertir l'information à mesurer contenue dans cette bande en un signal continu à la sortie.

La partie essentielle de cet amplificateur est le circuit de démodulation ou mélangeur dans lequel un signal à mesurer de fréquence f_o est redressé par un signal de référence synchrone (onde carrée symétrique). Ce signal redressé est ensuite filtré par un intégrateur RC donnant ainsi un signal de sortie continu proportionnel à l'amplitude du signal d'entrée. Le mélangeur est un système de détection sensible en phase. En effet, si les deux signaux sont en phase, le signal de sortie est maximum et si les deux signaux sont déphasés, le signal de sortie varie suivant le cosinus de l'angle de déphasage entre le signal et la référence. Si le signal injecté à l'entrée de la détection synchrone est de la forme :

$$e_i = e_o \sin(\omega_o t+\theta)$$

et s'il est déphasé de θ par rapport à la référence de même fréquence, alors on recueille, à la sortie, un signal continu donné par :

$$e_s = Ge_o \cdot \cos\theta$$

où G représente le gain de l'amplificateur synchrone. Cette opération s'effectue en trois étapes : amplification, détection et extraction du signal à mesurer.

Une des caractéristiques fondamentales de l'amplificateur synchrone est la linéarité de la détection effectuée. En outre, la détection synchrone permet d'effectuer une analyse harmonique du signal à mesurer et, par conséquent, de déterminer la dépendance des effets observés selon la puissance du champ électrique appliqué.

Le schéma synoptique de cet amplificateur synchrone ainsi que la forme des signaux aux différents étages de l'appareil sont représentés sur la figure V.9.

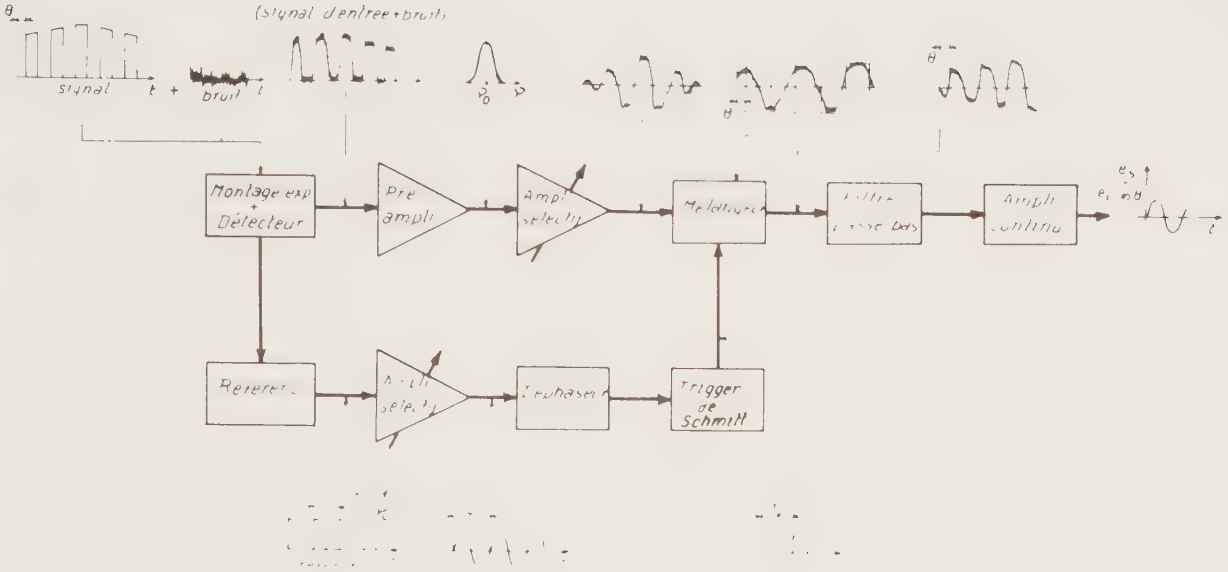


Figure V.9 - Schéma synoptique de la détection synchrone à asservissement de phase.

a) Description de l'amplificateur synchrone

Le signal à mesurer, de fréquence f_o, mélangé au bruit, est injecté dans la détection synchrone à l'entrée d'un préamplificateur à faible bruit. Ce signal passe ensuite dans un amplificateur sélectif à bande relativement étroite (égale à f_o/Q) et centrée sur la fréquence f_o de modulation. Cet amplificateur sélectif (Q = 10) réduit sensiblement la bande de bruit blanc, ainsi que les harmoniques du signal à détecter. On augmente ainsi la plage dynamique d'utilisation du mélangeur, en bloquant le bruit indésirable et en ne laissant passer que les fréquences voisines de la fréquence de détection (Q est le facteur de surtension de l'appareil).

Le signal entre ensuite dans le mélangeur ou démodulateur sensible en phase qui est un circuit de commutation fonctionnant comme un interrupteur-inverseur à double position (fig. V.10). Le signal alternatif appliqué à l'entrée de ce circuit est alors converti en un signal redressé à la sortie (voir figure V.11a). La position de l'interrupteur est commandée par la polarité du signal de référence converti en impulsion carrée symétrique par le trigger de Schmitt. Le signal de référence carré est en fait appliqué à deux paires de transistors qui agissent comme un interrupteur-inverseur à deux positions. Pendant une demi-période du signal de référence, l'un des transistors dans chaque paire conduit alors que l'autre est bloqué. Durant la demi-période suivante, le transistor qui était bloqué conduit et le transistor qui conduisait est maintenant bloqué. A chaque instant, la polarité du signal résultant dépend des polarités instantanées et respectives du signal et de la référence à l'entrée du mélangeur. Par contre, l'amplitude du signal de sortie ne dépend que de l'amplitude du signal à mesurer.

Si le signal à mesurer entre dans le mélangeur, mais que la référence est coupée, il n'y a pas de redressement synchrone du signal et l'on obtient, à la sortie, un signal alternatif très atténué après filtrage.

Si par contre, le signal et la référence sont tous deux présents, soit en phase ou en quadrature de phase, on obtient un signal de sortie du mélangeur (e_f) dont le profil est représenté sur les figures V.11 a et b respectivement.

Le signal différentiel de sortie du mélangeur est ensuite filtré par un filtre RC passe-bas qui élimine les composantes hautes fréquences du signal (somme de fréquences) et ne laisse passer que les fréquences "différence" situées à l'intérieur de sa bande passante. En particulier, le signal à mesurer de fréquence f_o synchrone au signal de référence et correspondant à une différence de fréquence nulle passe à travers le filtre, puis il est amplifié pour donner, à la sortie de la détection synchrone, un signal continu proportionnel au signal d'entrée à mesurer. En diminuant la largeur de bande de ce filtre (c'est-à-dire en augmentant la constante de temps), on réduit encore le bruit blanc non éliminé.

En résumé, l'amplificateur synchrone combine les avantages d'une amplification sélective suivie d'une démodulation du signal alternatif à mesurer, pour délivrer finalement un signal continu résolu par rapport aux différents niveaux de bruit mélangés avec le signal initial.

b) Théorie de l'amplificateur synchrone

Le mélangeur est essentiellement un système non linéaire. Par conséquent, même si le signal de référence R(t) est sinusoïdal, la fonction R'(t) (de même fréquence, mais de phase différente), par laquelle le signal d'entrée est multiplié au niveau du mélangeur, est une fonction non sinusoïdale. Dans le cas le plus général, la fonction R'(t) s'exprime sous forme d'une série de Fourier des harmoniques de R(t).

$$R'(t) = Ao + \sum_{1}^{\infty} a_n \cos n\omega t + \sum_{1}^{\infty} b_n \sin n\omega t \qquad V.1$$

où ω est la fréquence angulaire de la référence R(t). Alors, si on suppose que le signal d'entrée e_i, déphasé de θ, par rapport à la référence, est de la forme :

$$e_i = e_o \sin (\omega t+\theta) \qquad V.2$$

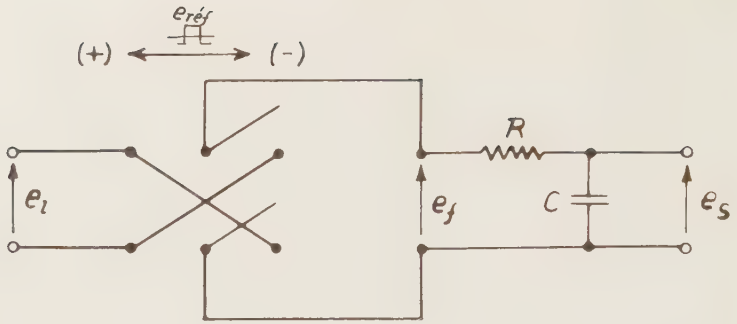


Figure V.10 - Schéma équivalent d'une détection synchrone (commutateur à double position commandé par la référence e_{ref}).

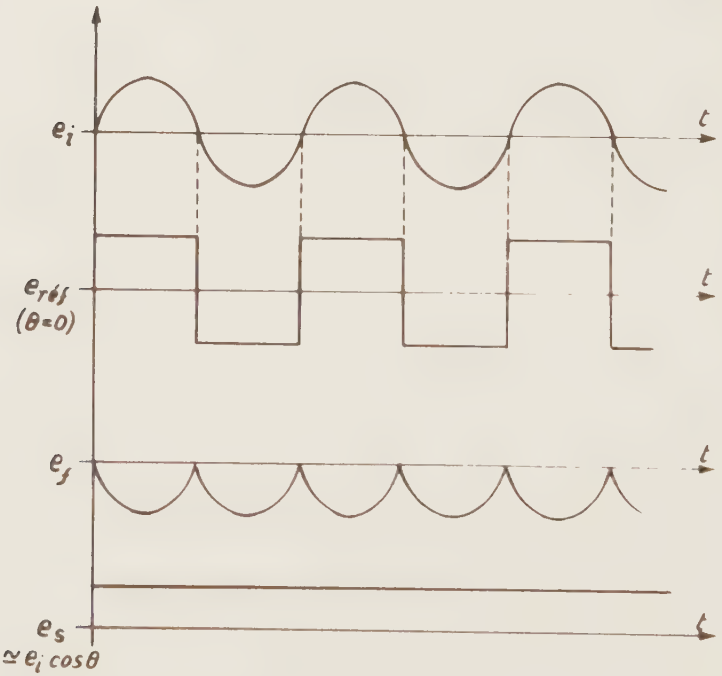


Figure V.11a - Forme des signaux aux différents étages de la détection synchrone [signal (e_i) et référence (e_{ref}) en phases].

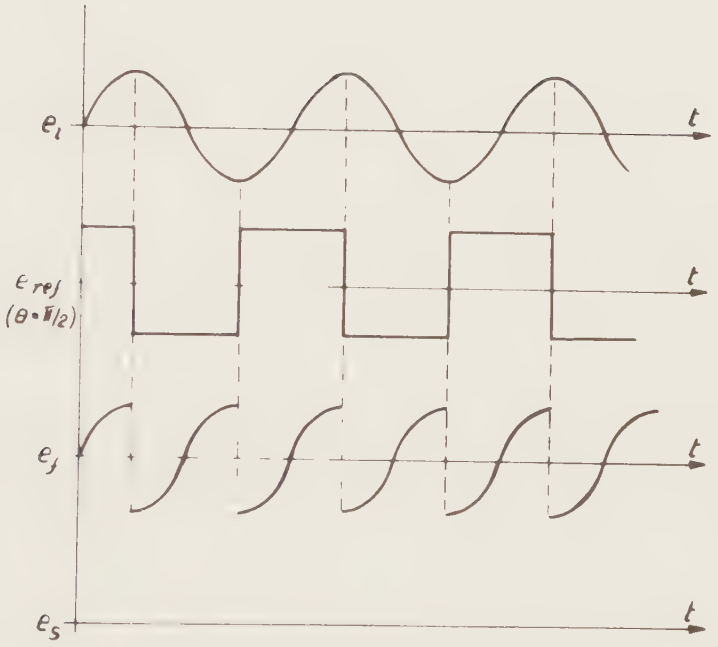


Figure V.11b - Forme des signaux aux différents étages de la détection synchrone [signal (e_i) et référence (e_{ref}) en quadrature de phase].

On obtient, après redressement et filtrage, le signal de sortie suivant :

$$e_s = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{\omega T} \int_o^{\omega T} R'(t).e_i(t)d\omega t \qquad V.3$$

Après intégration, on a finalement :

$$e_s = G.e_o.\cos\theta \qquad V.4$$

où G désigne le gain de l'amplificateur.

En pratique, la fonction R'(t) est en fait une onde carrée symétrique :

$$R'(t) = \sin\omega t + \frac{1}{3}\sin 3\omega t + \ldots$$

Ainsi, la détection synchrone réalise une analyse de Fourier du signal d'entrée $e_i(t)$ et en extrait la composante à la fréquence d'opération, c'est-à-dire $\sin\omega t$ (les autres harmoniques, par exemple $\sin 3\omega t$, vu leur taux de réjection élevé, ne sont pas détectées).

Jusqu'à présent, on n'a considéré que le cas d'une détection à la fréquence fondamentale. Toutefois, il est également possible de détecter une harmonique quelconque du signal à mesurer (harmonique deux, trois ...) en utilisant un doubleur de fréquence pour obtenir le signal de référence correspondant double, triple, etc. (voir figure V.8).

Considérons, par exemple, le cas où le signal d'entrée e_i est de la forme :

$$e_i(t) = \alpha E + \beta E^2 + \ldots$$

c'est-à-dire que le cristal possède un effet électrooptique au premier ordre (effet linéaire) et au second ordre (effet quadratique) du champ électrique.

Si le champ électrique d'intensité E est de la forme :

$$E = E_o \sin \omega t$$

alors :

$$e_i(t) = \alpha E_o \sin \omega t + \beta E_o^2 \sin^2 \omega t + \ldots \qquad V.5$$

D'après la formule V.3 , on obtient alors le signal e_s de sortie suivant :

- <u>à la fréquence fondamentale</u> ($\omega_{réf} = \omega$)

$$e_s = \frac{1}{2\pi} \int_o^{2\pi} e_i(t) \sin \omega t \, d\omega t \qquad V.6$$

- <u>à la fréquence double du champ</u> ($\omega_{réf} = 2\omega$)

$$e_s = \frac{1}{2\pi} \int_o^{2\pi} e_i(t) \cos 2\omega t \, d\omega t \qquad V.7$$

où $e_i(t)$ est de la forme V.5 définie ci-dessus.

L'intégration successive des formules V.6 et V.7 fournit alors les résultats suivants :

$$\begin{aligned} e_s &= \frac{\alpha E_o}{2} \quad \text{pour } \omega_{réf} = \omega \\ e_s &= -\frac{1}{4} \beta E_o^2 \quad \text{pour } \omega_{réf} = 2\omega \end{aligned} \qquad V.8$$

Par conséquent, et dans la mesure où le système ne déforme pas les signaux de modulation (signaux symétriques), on ne détecte alors à la fréquence fondamentale qu'un effet électrooptique linéaire et, à la fréquence double, qu'un effet électrooptique quadratique.

Si toutefois le signal de modulation est déformé, la modulation est alors une fonction non analytique du paramètre modulateur (champ sinusoïdal) et on détecte, dans ce cas, à la fréquence double, les deux effets linéaire et quadratique dans le champ (pour $\omega_{réf} = 2\omega$). En effet, dans ce cas, on introduit dans les formules V.6 et 7 la fonction suivante représentant le signal déformé :

$$e_i(t) = \alpha E_o \, |\sin \omega t| + \beta E_o^2 \sin^2 \omega t \qquad V.9$$

L'intégration des formules V.6 et 7 fournit alors les expressions suivantes pour le signal de sortie :

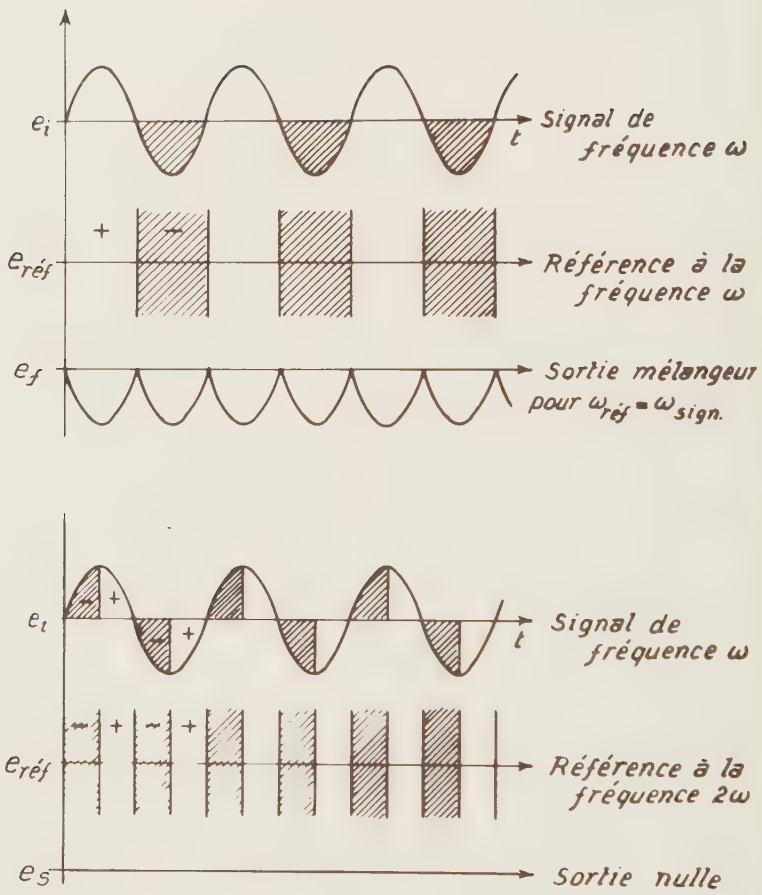


Figure V.12a - Fonctionnement schématique de la détection synchrone. Analyse harmonique d'un signal linéaire ($\sin\omega t$).

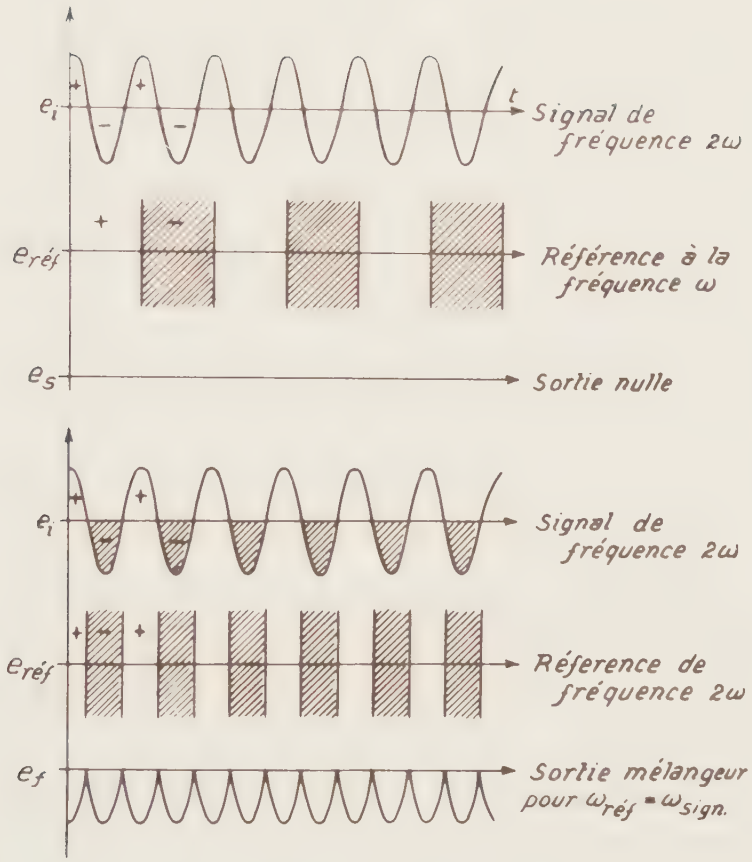


Figure V.12b - Fonctionnement schématique de la détection synchrone. Analyse harmonique d'un signal quadratique (cos 2ωt).

$$e_s = \frac{\alpha E_o}{2} \quad \text{pour } \omega_{réf} = \omega$$

$$e_s = -\frac{2}{3\pi}\alpha E_o - \frac{1}{4}\beta E_o^2 \quad \text{pour } \omega_{réf} = 2\omega \qquad \text{V.10}$$

Si l'on travaille à la fréquence fondamentale ($\omega_{réf} = \omega$), on ne détectera qu'un effet électrooptique linéaire.

Par contre, à la fréquence double ($\omega_{réf} = 2\omega$), on observera une superposition des effets linéaire et quadratique en fonction du champ E.

Si la déformation subie par le signal de modulation est faible (signal approximativement symétrique), alors le terme linéaire dans l'expression V.10 peut être négligé devant le terme quadratique plus important; c'est le cas de nos mesures pour $\omega_{réf} = 2\omega$.

Le fonctionnement schématique de la détection synchrone, opérant à la fréquence simple ou double, est représenté sur les figures V.12 a et b.

c) Détermination du signe des signaux différentiels

La forme des signaux aux différents points de la chaîne signal et de la chaîne référence peut être contrôlée à tout instant.

Le signe des signaux délivrés à la sortie de la détection synchrone est déterminé de la façon suivante :

- si le signal est en phase avec la référence, la sortie du mélangeur est négative (sinusoïde redressée à deux alternances). Le signal continu délivré par l'amplificateur synchrone est maximum et de polarité positive (figure V.11 a). Dans ce cas, l'aiguille du voltmètre dévie vers la droite.

- si le signal et la référence sont en opposition de phase, la sortie du mélangeur est positive (sinusoïde redressée à deux alternances). Le signal continu délivré par l'amplificateur synchrone est encore maximum, mais de polarité négative. L'aiguille du voltmètre dévie alors vers la gauche.

Par conséquent, une déviation de l'aiguille du cadran vers la droite indique que le signal, c'est-à-dire la lumière transmise ou réfléchie, croît lorsque le champ électrique augmente (et inversement).

Cette convention de signe s'applique sans restriction au cas d'un phénomène quadratique en fonction du champ électrique appliqué.

Toutefois, si le cristal présente un effet électro-optique linéaire (c'est-à-dire que les phénomènes optiques dépendent du signe du champ appliqué), il y a lieu de vérifier si l'alternance positive du champ appliqué correspond à une augmentation ou à une diminution de la lumière transmise (ou réfléchie). En particulier, si on inverse le sens du champ appliqué, la polarité du signal de sortie change également. De ce fait, il faut alors analyser les signaux d'entrée et de référence ainsi que la forme du signal à la sortie du mélangeur. Ainsi, si le signal et la référence sont en opposition de phase, mais que le signal e_f du mélangeur a la forme indiquée sur la figure V.11 a (signal négatif redressé à deux alternances), alors, d'après les conventions de signe ci-dessus, la lumière transmise ou réfléchie diminue lorsque le champ électrique augmente. Le signal différentiel de sortie est négatif. Pour cela, on a intérêt à disposer de signaux de modulation intenses (d'environ 1 %) permettant d'observer l'onde modulatrice correspondant au signal d'entrée qui est en général noyée dans le bruit à la sortie de l'amplificateur sélectif.

Cette vérification supplémentaire du déphasage entre le signal d'entrée et le signal de référence, pour un signal de forme donnée du mélangeur, ainsi que la convention précédente permettent alors la détermination des signes de l'effet électrooptique linéaire.

Souvent, on dispose d'un contrôle expérimental du signe des signaux différentiels grâce à la connaissance préalable des effets d'un champ constant, mesurés à l'aide d'une méthode conventionnelle (croissance ou décroissance de l'absorption, déplacement vers les petites énergies...).

d) Exploitation des résultats

L'effet d'un champ électrique sur une raie d'absorption (ou éventuellement un bord d'absorption) peut se traduire,

dans le cas le plus général, par un déplacement, une décomposition, une variation d'intensité et de forme de la raie (ou du bord).

Les changements ΔK résultant de ces différents effets du champ électrique sur le coefficient d'absorption K défini par :

$$K = \frac{1}{d} \log \frac{I_o}{I} \qquad V.11$$

sont alors donnés par :

$$\Delta K = - \frac{1}{d} \frac{\Delta I}{I} \qquad V.12$$

A partir de la grandeur $\frac{\Delta I}{I}$ directement mesurée par les montages expérimentaux, on déduit, connaissant l'épaisseur de l'échantillon, les variations du coefficient d'absorption ΔK (cm^{-1}). On se rappellera que les signaux correspondant à ΔI et I résultent de deux amplifications différentes, mais connues toutes les deux.

Les structures optiques associées à des points critiques sont spécialement bien résolues par rapport au continuum d'absorption en utilisant des techniques de modulation ou techniques différentielles. Cette sensibilité et résolution accrues des techniques différentielles s'expliquent de la façon suivante.

Le coefficient d'absorption au voisinage d'un point critique est de la forme, dans le cas de transitions directes permises :

$$K = b \ (\omega-\omega_g)^{1/2} + \text{constante} \qquad V.13$$

Le continuum constant de l'équation V.13 masque, en général, la singularité recherchée et il est alors avantageux de mesurer la dérivée du coefficient d'absorption K par rapport à un paramètre modulateur (par exemple, le champ électrique E). On obtient ainsi la relation V.14 où le continuum constant est éliminé :

$$\frac{dK}{dE} = \frac{b}{2} \ (\omega-\omega_g)^{-1/2} \ \frac{d(\omega-\omega_g)}{dE} + \frac{db}{dE} \ (\omega-\omega_g)^{1/2} \qquad V.14$$

Le deuxième terme en $(\omega-\omega_g)^{1/2}$ de cette relation est, en général, négligeable au voisinage de $\omega = \omega_g$. Le premier terme, par contre, devient très grand au voisinage de la singularité $\omega = \omega_g$ et, de ce fait, cette singularité est renforcée et donc aisément détectée dans les spectres d'électroabsorption ou réflexion (voir chapitre II, figure II.2).

Les transitions directes de deuxième classe, par contre, ne présentent pas de singularité infinie dans leurs dérivées pour $\omega = \omega_g$. En effet, dans ce cas :

$$K = b(\omega-\omega_g)^{3/2} + \text{constante}$$

et

$$\frac{dK}{dE} = \frac{3b}{2}(\omega-\omega_g)^{1/2}\frac{d(\omega-\omega_g)}{dE} + \frac{db}{dE}(\omega-\omega_g)^{3/2} \qquad \text{V.15}$$

Par conséquent, ce type de singularité associée à une transition directe de deuxième classe sera beaucoup plus difficile à détecter.

Dans le cas d'une raie d'absorption ou d'une anomalie de réflexion, le signal d'électroabsorption ou d'électroréflexion observé est un signal différentiel, correspondant à la différence entre l'absorption (ou la réflexion) dans un champ E et l'absorption (ou la réflexion) à champ nul. La forme des structures différentielles observées en présence d'un champ électrique est alors analysée à partir de la forme connue de la raie à champ nul. Une transformation simple de la raie (élargissement ou déplacement ou les deux ensemble) permet alors d'expliquer, d'une façon qualitative, les effets du champ électrique sur cette raie (voir figures III.7 et 8).

CHAPITRE VI

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LES SPECTRES EXCITONIQUES DE Cu_2O.

INTRODUCTION

Les propriétés optiques de l'oxyde cuivreux ont été étudiées en détail par de nombreux auteurs, en particulier par L.F. Gross [75] à Léningrad et S. Nikitine [76] à Strasbourg. Le spectre d'absorption ou de réflexion de Cu_2O présente de nombreuses raies d'exciton classées en différentes séries. C'est un des rares et exceptionnels composés avec SnO_2 à posséder des spectres excitoniques de deuxième classe prévus par la théorie [77].

Dans le présent mémoire, on se limitera à l'étude des effets du champ électrique sur les excitons formés au voisinage de l'absorption fondamentale. Cette absorption excitonique s'étend sur un domaine assez large du spectre visible (du rouge au violet). Ce spectre d'absorption de la cuprite dans le visible à 4,2°K et en l'absence de toute perturbation est représenté sur la figure VI.1. Sur cette figure, on observe successivement en se déplaçant vers les grandes énergies :

- la raie 1S de la série jaune, située à λ^{j}_{1S} = 6098 Å ($16\,400\ cm^{-1}$) ainsi que les transitions indirectes vers ce niveau n = 1 avec participation de phonons d'énergie 105 et 660 cm^{-1} [78][88].
- la raie 1S de la série verte, située à λ^{v}_{1S} = 5830 Å ($17\,153\ cm^{-1}$) [79].
- la série jaune, avec cinq à six raies classées en une série hydrogénoïde dont le premier terme est n = 2. On a observé jusqu'à neuf raies dans cette série [80][70]
- la série verte, avec deux à trois raies au plus, également classées en série hydrogénoïde avec n > 2 [70].

- les séries bleue et violette, comprenant chacune deux raies au plus, (éventuellement trois raies pour la série bleue), et qui ont été classées en séries hydrogénoïdes avec comme premier terme n = 1 [70][82].

Le coefficient d'absorption K augmente progressivement en allant du rouge vers le violet d'environ 1 cm^{-1} à 10^5 cm^{-1}. Par conséquent, l'observation de ces différentes séries de raies n'est possible qu'avec des échantillons d'épaisseur différente variant de 1 mm à 1 micron environ.

Les raies excitoniques des séries jaune et verte correspondent à des transitions dipolaires électriques de deuxième classe (faiblement défendues) vers des états P [1][81]. Les raies λ_{1S}^{j} et λ_{1S}^{v} correspondant au terme n = 1 de ces deux séries sont toutefois interdites pour des raisons de symétrie dans cette approximation. Par contre, les raies des séries bleue et violette correspondent à des transitions dipolaires électriques de première classe (permises) vers des états S (spectre de première classe) [82].

Les effets de perturbations de diverses origines (champs magnétique et électrique, pression uniaxe, impuretés et irradiations) sur ces spectres excitoniques ont été étudiés. A partir de l'étude systématique de ces perturbations par les groupes de Léningrad [83], et Strasbourg [84], il a été possible d'obtenir des renseignements supplémentaires sur l'exciton et sur les structures des bandes de l'oxyde cuivreux.

En particulier, les études antérieures de l'influence d'un champ électrique externe sur la série jaune (n > 2) de la cuprite avaient permis d'expliquer qualitativement les principaux effets observés [85][86].

De nombreux travaux expérimentaux sur la raie 1S de la série jaune ont permis de mettre en évidence son anisotropie à champ nul [87], sa nature quadrupolaire électrique [88], ainsi qu'une décomposition du niveau excitonique n = 1 sous l'influence d'un champ magnétique H et de pressions uniaxes [83][84]. L'anisotropie de cette raie 1S à champ nul (dichroïsme) ainsi que la multiplicité de la décomposition observée expérimentalement, ont amené Elliott [46] à conclure que :

- la bande Γ_7^+ est la bande de valence supérieure.

- la raie 1S résulte d'une transition quadrupolaire électrique du type $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{25}^+$ entre la bande de valence Γ_7^+ et la bande de conduction Γ_6^+.

Toutefois, Dahl [47] dans un calcul plus récent sur la structure de bandes de Cu_2O indique que la bande de valence Γ_8^+ serait la bande supérieure, et que la nature quadrupolaire ($\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{25}^+$) de la raie 1S peut également résulter de son attribution à une transition entre la bande de valence Γ_8^+ et la bande de conduction Γ_6^+.

Néanmoins, de nombreux et importants détails du spectre excitonique de Cu_2O ne sont pas encore expliqués.

En particulier, la disposition exacte des bandes de valence Γ_7^+ et Γ_8^+ dans le diagramme des bandes d'énergie de Cu_2O n'est pas encore établie sans équivoque. D'autre part, l'origine et la nature exactes de certaines raies excitoniques observées dans le spectre de Cu_2O ne sont pas élucidées. Ainsi, on a suggéré par analogie avec la raie 1S de la série jaune que la raie de faible intensité observée à champ nul et située à λ = 5830 Å, pouvait correspondre au terme n = 1 de la série verte. En présence d'un champ électrique une raie identique située à λ = 5800 Å a été observée. Cette raie a été attribuée à une raie de structure fine du niveau n = 2 de la série jaune. Ces suggestions d'attribution n'ont pas été confirmées expérimentalement jusqu'à présent. De même, le mécanisme exact d'absorption des raies de structure fine de la série jaune, qui apparaissent sous l'action du champ, n'est pas connu . Ces différentes raies sont interdites dans l'approximation dipolaire électrique, mais des transitions optiques vers ces niveaux excitoniques dans une approximation d'ordre plus élevé (par exemple quadrupolaire électrique, dipolaire magnétique) sont permises.

L'étude des perturbations desspectres excitoniques de Cu_2O par un champ électrique, effectuée en collaboration avec Monsieur Daunois, et en particulier l'étude de l'anisotropie des propriétés optiques qui en résulte, sont susceptibles de fournir des informations :

- sur la nature des transitions observées,
- et sur l'origine de ces transitions, c'est-à-dire sur la structure des bandes de ce cristal.

A. EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LA RAIE 1S QUADRUPOLAIRE JAUNE ET SUR LES TRANSITIONS INDIRECTES LIEES A CETTE RAIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

La nature quadrupolaire électrique de la raie λ_{1S}^{j} a été établie sans équivoque par de nombreuses études des propriétés optiques de cette raie, aussi bien en l'absence qu'en présence de perturbations externes, autres que le champ électrique. Cette raie n = 1 de la série jaune, interdite dans l'approximation dipolaire électrique, correspond à la formation d'un orthoexciton 1S et à une transition quadrupolaire électrique (type A), de l'état fondamental Γ_1^+ vers l'état excité de symétrie Γ_{25}^+ [87][88]. A cause de sa nature quadrupolaire électrique, cette raie est déjà caractérisée à champ nul par une anisotropie de l'absorption optique (dichroïsme).

Les effets d'un champ électrique externe sur cette raie 1S quadrupolaire, ainsi que sur les transitions indirectes vers ce niveau excitonique ont été étudiés :

- d'une part, en utilisant des monocristaux de cuprite orientés suivant les axes principaux du cube.
- d'autre part, en utilisant une technique de détection classique ou différentielle selon que le champ appliqué au cristal est constant ou variable.

a) Effet d'un champ électrique constant sur la raie 1S quadrupolaire mesuré à l'aide d'une méthode conventionnelle

Les figures VI.2-4 représentent les spectres d'absorption à 4,2°K d'échantillons de cuprite soumis à un champ électrique constant, et photographiés à l'aide d'un spectrographe Bausch et Lomb. Sur ces figures, on reproduit les spectres d'absorption obtenus sur polaroïd et qu'il n'était plus possible de rephotographier ou de photométrer. La grosseur du trait représentant la raie n = 1 caractérise l'intensité de la raie. Lorsque le champ $\vec{E}$ croît, on observe les effets suivants :

- la raie 1S se déplace vers les petites énergies.
- l'intensité et la polarisation de la raie en présence d'un champ électrique E dépend de la géométrie de l'expérience.

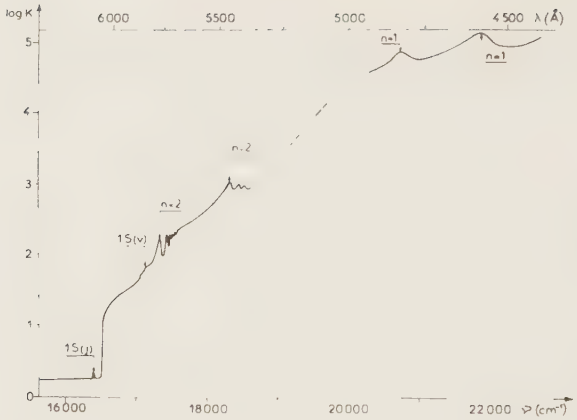


Figure VI.1 - Spectre d'absorption de la cuprite à champ nul ($\vec{E} = 0$).

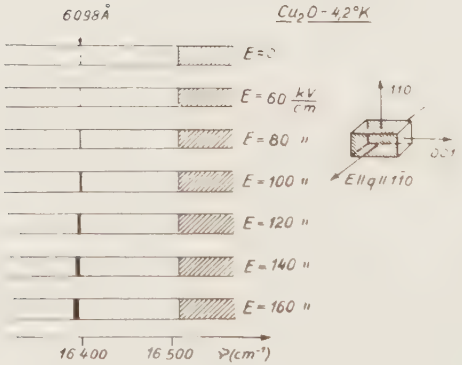


Figure VI.2 - Spectres d'absorption au voisinage de la raie 1S jaune en présence d'un champ constant ($\vec{E}$ // $\vec{q}$ et $\vec{\varepsilon}$ // 001).

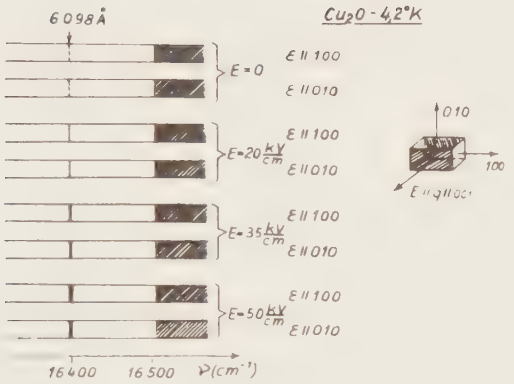


Figure VI.3 - Spectres d'absorption au voisinage de la raie 1S jaune en présence d'un champ constant ($\vec{E}$ // $\vec{q}$).

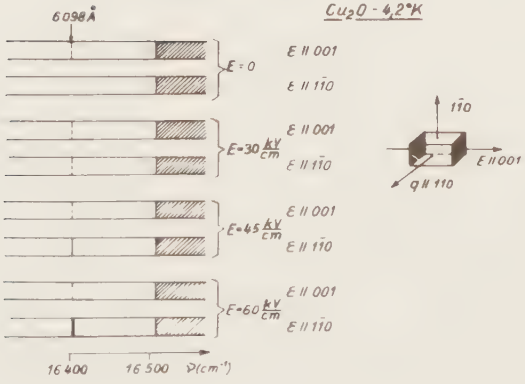


Figure VI.4 - Spectres d'absorption au voisinage de la raie 1S jaune en présence d'un champ constant ($\vec{E} \perp \vec{q}$).

Les géométries suivantes ont été étudiées ($\vec{q}$ désigne le vecteur de propagation de la lumière et $\vec{\varepsilon}$ le vecteur unité du champ électrique de la lumière polarisée) :

1) $\vec{E}$ // $\vec{q}$ // $1\bar{1}0$ (voir figure VI.2)

Pour cette direction de propagation de la lumière suivant un axe d'ordre 2, la raie 1S est déjà totalement polarisée à champ nul ($\vec{E} = 0$) : elle est absente lorsque $\vec{\varepsilon}$ // 110, et présente pour $\vec{\varepsilon}$ // 001. Cette anisotropie de la raie 1S, inhabituelle dans un cristal cubique non perturbé, résulte de son origine quadrupolaire électrique [1][88][87].

Lorsque le champ $\vec{E} \neq 0$, on observe une " ignition " de la raie pour $\vec{\varepsilon}$ // 001. Dans cette polarisation, l'intensité de la raie augmente progressivement lorsque le champ croît, et la raie se déplace vers les petites énergies d'environ 3 cm^{-1} pour un champ $\vec{E}$ de 10^5 V/cm. Par contre, dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 110, la raie n'apparaît pas sous l'action du champ électrique. On remarquera que pour $\vec{\varepsilon}$ // 110 la raie est absente à champ nul, et que l'application du champ n'entraîne pas d'ignition de la raie dans cette polarisation.

2) $\vec{E}$ // $\vec{q}$ // 001 (voir figure VI.3)

On observe une " ignition " de la raie dans les deux polarisations, parallèle et perpendiculaire au champ : $\vec{\varepsilon}$ // 100 et $\vec{\varepsilon}$ // 010.

3) $\vec{E}$ // 001 et $\vec{q}$ // 110 (voir figure VI.4)

La raie quadrupolaire est observée dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 001, à champ nul ainsi qu'en présence du champ appliqué ; aucun renforcement de l'intensité de cette raie n'est détecté en présence du champ.

Par contre, dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // $1\bar{1}0$, où la raie est absente à champ nul, on observe une " ignition " progressive de la raie dans le champ. Pour $\vec{E}$ = 30 kV/cm, cette raie d' " ignition " qui apparaît pour $\vec{\varepsilon}$ // $1\bar{1}0$ est à peu près de même intensité que la raie quadrupolaire non perturbée et observée pour $\vec{\varepsilon}$ // 001.

Un effet Stark sur le niveau n = 1 (trois fois dégénéré)

n'a pas été observé dans les champs relativement peu intenses ($E \simeq 10^5$ V/cm) appliqués au cristal, et ceci malgré la dispersion très grande du spectrographe utilisé (4 Å/mm). Dans les premières mesures spectrographiques où l'échantillon était éclairé directement par le faisceau lumineux de l'arc au Xénon, nous avions observé une décomposition du niveau n = 1 dans le champ. Mais il s'est avéré que cette décomposition résultait en fait d'une distribution non homogène du champ électrique dans le cristal, due à la création de porteurs libres au voisinage de la surface à la suite d'un éclairement direct de l'échantillon (photoconductivité). Néanmoins, la raie 1S est considérablement renforcée en intensité dans les géométries où il y a " ignition " et lorsque le champ électrique est intense ($E \simeq 10^5$ V/cm).

b) Mesure de l'intensité de la raie en fonction du champ

Afin de déterminer de façon quantitative cette augmentation d'intensité (ou " ignition ") de la raie 1S, nous avons mesuré l'intensité d'oscillateur de cette raie en fonction du champ appliqué.

Ces mesures de l'intensité de la raie, basées sur la méthode de Krawetz, consistent à évaluer l'aire d'absorption S de la raie. Le facteur f de la raie a pour expression :

$$f = \frac{nm_o c^2}{Ne^2} \cdot S \quad \text{avec } S = \int K d\nu \qquad \text{VI.1}$$

où N est le nombre d'atomes par unité de volume, n la valeur moyenne de l'indice de réfraction, et K est le coefficient d'absorption mesuré au moyen d'un montage spectrophotométrique classique [74].

La valeur numérique du facteur f par cellule élémentaire est donnée par :

$$f = 2{,}58.10^{-10}.S \qquad \text{VI.2}$$

Les figures VI.5 à VI.9 représentent les courbes d'absorption ainsi obtenues, dans la géométrie $\vec{E} \,//\, \vec{q} \,//\, 1\bar{1}0$ et lorsque le champ électrique E varie de 0 à 160 kV/cm environ. Une première analyse de ces différentes courbes d'absorption montre que :

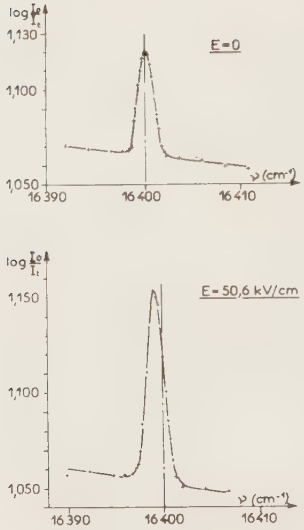


Figure VI.5 - Spectres d'absorpti
de la raie 1S à champ nul et en p
sence d'un champ constant E≈50 kV

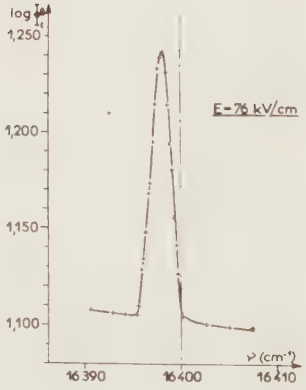
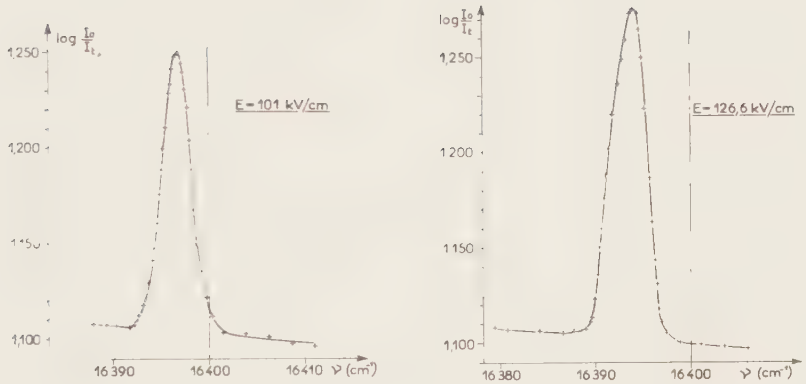


Figure VI.6 - Spectre d'absorption de la raie 1S jaune en présence d'un champ $\vec{E}$ constant.



Figures VI.7-8 - Spectres d'absorption de la raie 1S jaune en présence de champs électriques constants.

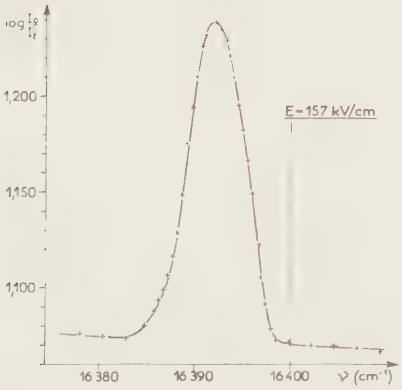


Figure VI.9 - Spectre d'absorption de la raie 1S jaune en présence d'un champ $\vec{E}$ constant.

E(kV/cm)	f	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}	$\delta\nu$ cm^{-1}
0	$1,9.10^{-9}$	1,85	0
50,6	$3,9.10^{-9}$	2,05	1
76	$6,1.10^{-9}$	2,40	2
101,2	$9,5.10^{-9}$	3,40	3,4
126,6	$13,4.10^{-9}$	4,20	5,8
157	$20,3.10^{-9}$	6,80	7,9

Tableau VI.1

Intensité d'oscillateur f, demi-largeur $\Delta\nu_{1/2}$ et déplacement $\delta\nu$ de la raie 1S jaune, pour différents champs électriques

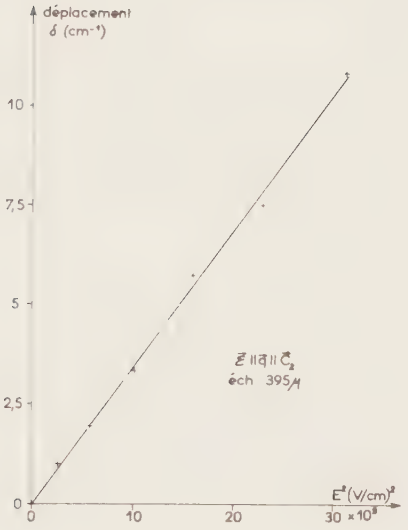


Figure VI.10 - Déplacement de la raie 1S jaune en fonction du carré du champ appliqué $\vec{E}$.

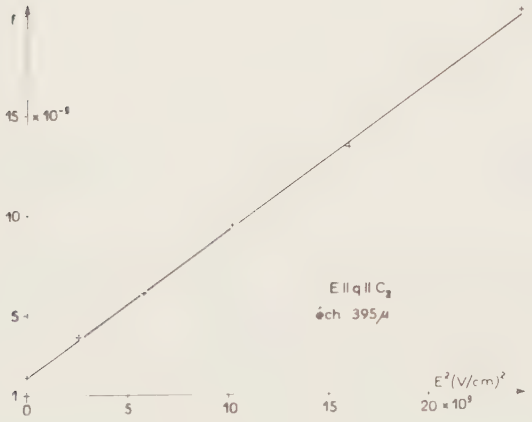


Figure VI.11 - Variation de l'intensité f de la raie 1S jaune en fonction du carré du champ appliqué $\vec{E}$.

- l'absorption dans la raie augmente lorsque le champ croît.
- la raie se déplace vers les petites énergies.
- la raie s'élargit progressivement en fonction du champ appliqué.

Les facteurs f d'intensité d'oscillateur de la raie, la demi-largeur $\Delta\nu_{1/2}$ ainsi que le déplacement $\delta\nu$ de la raie sont indiqués dans le tableau VI.1. On y remarque que la raie 1S très étroite ($\Delta\nu_{1/2} = 1{,}85\ cm^{-1}$) et peu intense ($f = 1{,}9.10^{-9}$) à champ nul, s'élargit considérablement (d'un facteur 4 environ), et son intensité d'oscillateur ($f = 20{,}3.10^{-9}$) est environ 10 fois plus intense dans le champ maximum d'intensité E = 157 kV/cm. A partir de ces différentes mesures, on a pu vérifier que le déplacement de la raie ainsi que sa variation en intensité obéissent à une loi quadratique en fonction du champ appliqué (voir figure VI.10-11).

D'après ces mesures réalisées avec un monochromateur de bande passante d'environ 0,3 Å, la raie 1S quadrupolaire est légèrement dissymétrique. Un changement du facteur de dissymétrie de cette raie en fonction du champ, n'a pas pu être mis en évidence avec certitude. D'ailleurs, ces mesures ne sont que des mesures relatives traduisant la variation de l'intensité de la raie en fonction du champ, et une analyse détaillée du profil exact de la raie n'est guère possible vue la résolution du monochromateur utilisé.

c) Effet d'un champ électrique alternatif sur la raie 1S quadrupolaire mesuré à l'aide d'une méthode de modulation

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit les modifications du spectre d'absorption mesurées par une méthode conventionnelle, en présence d'un champ électrique constant. Cette étude a nécessité l'application de champs électriques supérieurs à 50 kV/cm et n'a permis de déceler un effet du champ sur la raie 1S que dans les polarisations où une " ignition " de la raie est prévue. Aucun effet notable sur les bords d'absorption, situés de part et d'autre de la raie n = 1, n'a été observé. Or, les techniques de modulation récemment développées permettent de détecter des modifications très faibles du spectre d'absorption ($\frac{\Delta I}{I} \simeq 10^{-5}$). On applique alors un champ électrique variable de faible amplitude et de fréquence égale

à 400 cps au cristal à étudier, la modulation résultante du coefficient d'absorption est ensuite détectée par un amplificateur synchrone, à la fréquence double du champ (effet quadratique).

A l'aide de cette technique de modulation, les effets du champ dans les géométries ci-après ont été étudiés. Les effets suivants sont observés :

1) $\vec{E} \,//\, \vec{q} \,//\, 1\bar{1}0$ (figure VI.12)

Cette géométrie a déjà été étudiée ci-dessus avec des champs appliqués constants; on retrouve les mêmes résultats sur la raie 1S. La méthode de modulation confirme que dans la polarisation $\vec{\varepsilon} \,//\, 110$ où la raie est absente à champ nul, l'application d'un champ électrique n'entraîne pas une " ignition " de la raie. Malgré la grande sensibilité de cette méthode, aucun résultat nouveau n'a été observé dans ce cas. On remarque également sur cette figure que la structure associée à la raie se déplace vers les petites énergies lorsque $\vec{\varepsilon} \,//\, 001$ et lorsque $\vec{E}$ croît.

2) $\vec{E} \,//\, 010$ et $\vec{q} \,//\, 100$

Les spectres d'électroabsorption à 4,2°K sont représentés sur la figure VI.13 pour les deux cas de polarisation : $\vec{\varepsilon} \,//\, 010$ et $\vec{\varepsilon} \,//\, 001$. Lorsque $\vec{\varepsilon} \,//\, 001$ ($\perp \vec{E}$), il y a " ignition " de la raie n = 1 et l'on observe dans ce cas, un seul pic négatif correspondant à un accroissement de l'absorption dans la raie. On note que la raie se déplace vers les petites énergies lorsque le champ croît.

Lorsque $\vec{\varepsilon} \,//\, 010$ ($//E$), on observe une structure caractérisée par un pic positif intense et un pic négatif encore plus intense. Cette structure résulte du déplacement du niveau excitonique 1S vers les petites énergies en présence du champ appliqué.

3) $\vec{E} \,//\, 001$ et $\vec{q} \,//\, 110$ (figure VI.14)

Les structures d'électroabsorption à 85°K sont identiques à celles de la géométrie précédente. On observe un déplacement de la raie quadrupolaire n = 1 pour $\vec{\varepsilon} \,//\, 001$. Ce déplacement se traduit par une structure asymétrique formée d'un pic positif et d'un pic négatif.

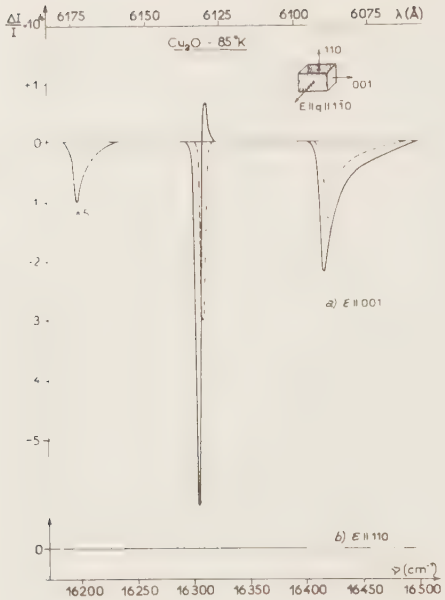


Figure VI.12 -
Spectres d'électroabsorptio
au voisinage de la raie 1S
jaune : E=12,5 kV/cm (---)
et E=18,5 kV/cm (——).

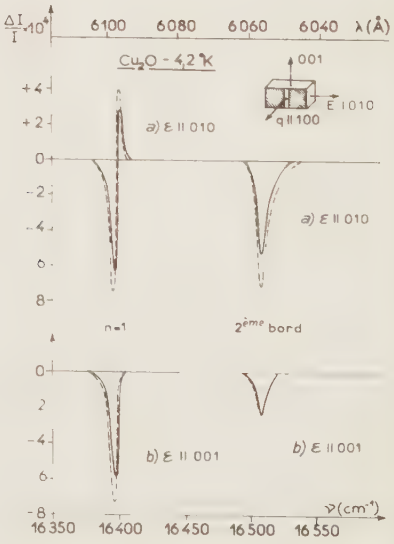


Figure VI.13 -
Spectres d'électroabsorption
au voisinage de la raie 1S
jaune : E = 45 kV/cm (——)
et E = 50 kV/cm (---).

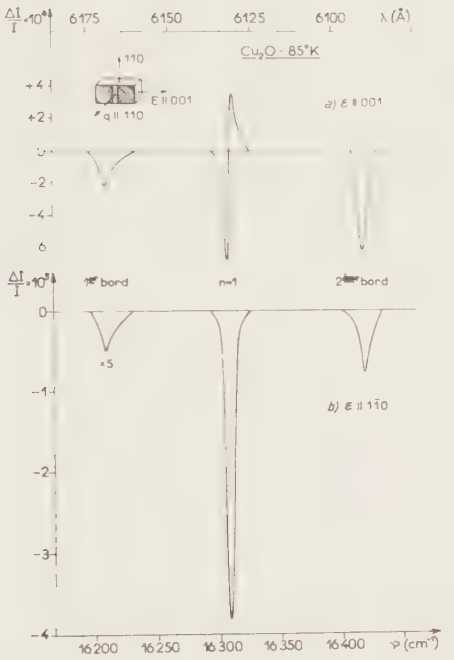


Figure VI.14 -
Spectre d'électroabsorption au voisinage de la raie 1S jaune : E = 25 kV/cm.

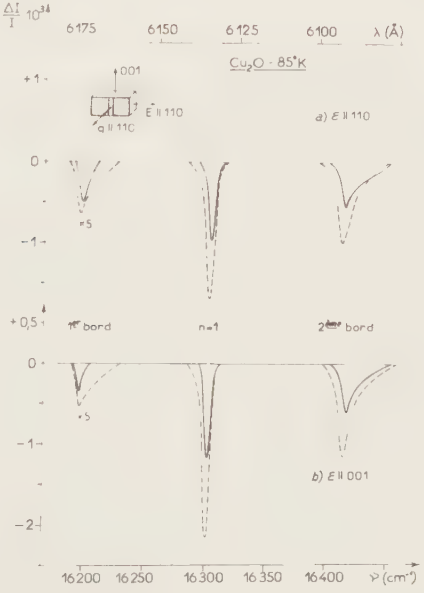


Figure VI.15 -
Spectres d'électroabsorption au voisinage de la raie 1S jaune : E = 40 kV/cm (——) et E = 57 kV/cm (---).

Pour $\vec{\varepsilon} \,//\, 1\bar{1}0$ et $\vec{E} = 0$, la raie 1S du fait de son dichroïsme, n'est pas observée. Ainsi le signal négatif résultant de l'application d'un champ correspond à une " ignition " de la raie. Or, cette structure d'électroabsorption apparaît par rapport au continuum d'absorption (puisque la raie est totalement polarisée dans ce cas) ; de ce fait, elle reproduit le profil exact de la raie en présence du champ.

4) $\vec{E} \,//\, 110$ et $\vec{q} \,//\, 1\bar{1}0$ (figure VI.15)

Dans cette géométrie, on observe deux structures négatives dans les deux polarisations étudiées. Il y a " ignition " de la raie dans les deux cas, aussi bien pour la polarisation $\vec{\varepsilon} \,//\, 110$ où la raie est absente à champ nul, que pour $\vec{\varepsilon} \,//\, 001$ où la raie n = 1 est observée à champ nul.

5) $\vec{E} \,//\, 111$ et $\vec{q} \,//\, 1\bar{1}0$ (figure VI.16)

Dans cette géométrie, il y a également " ignition " de la raie n = 1 dans les deux cas de polarisation : $\vec{\varepsilon} \,//\, 111$ et $\vec{\varepsilon} \,//\, 11\bar{2}$. Dans ces cas de polarisation, la raie est partiellement polarisée à champ nul, elle est deux fois plus intense pour $\vec{\varepsilon} \,//\, 11\bar{2}$ que pour $\vec{\varepsilon} \,//\, 111$.

Une analyse des différents spectres d'électroabsorption précédents montre qu'on observe deux signaux différents associés à la raie n = 1 suivant les géométries de l'expérience. De plus, pour une géométrie donnée, le signal observé correspondant à cette raie peut différer suivant la direction de la polarisation par rapport à la direction du champ appliqué.

L'effet du champ électrique sur la raie n = 1 se traduit donc :

- soit par une " ignition " (renforcement) de la raie
- soit par un déplacement seul de la raie, dont l'intensité ne varie pas.

. Dans les cas de polarisation où il y a " ignition " , la raie

n = 1 s'élargit et se déplace en présence du champ appliqué. On observe alors dans le spectre différentiel $\frac{\Delta I}{I}$ un signal négatif intense. Le signe négatif de cette structure correspond à un accroissement de l'absorption de la raie en présence du champ. Si de plus la raie n = 1 est absente à champ nul, cette structure reproduit le profil exact de la raie elle-même. L'amplitude de ce signal est alors reliée à l'intensité de la raie. On vérifie alors que cette hauteur varie suivant une loi quadratique en fonction du champ appliqué (figure VI.17).

. Dans les cas de polarisation où il n'y a pas " ignition ", la raie n = 1 se déplace sans changer d'intensité. Une analyse plus approfondie de ce cas, faisant intervenir le profil mesuré de cette raie asymétrique, indique alors que la raie n = 1 se déplace vers les petites énergies. En effet, si l'on fait subir à la raie 1S un tel déplacement, la courbe différentielle qui en résulte est bien une structure asymétrique avec un pic positif intense et un pic négatif encore plus intense (voir figure VI.18).

d) Effet d'un champ électrique alternatif sur les transitions indirectes vers le niveau n = 1 mesuré à l'aide d'une méthode de modulation

Sur les figures VI.12 à VI.16, représentant les spectres d'électroabsorption au voisinage de la raie n = 1 de la série jaune on observe deux structures supplémentaires, en plus de la structure centrale associée à la raie n = 1. Ces deux structures négatives apparaissent aux positions d'énergie des transitions indirectes vers ce niveau excitonique n = 1. Elles sont disposées à peu près symétriquement autour du signal central et correspondent aux phonons d'énergie 105 cm^{-1}, absorbés et émis par le cristal.

Le signal négatif observé du côté des petites énergies correspond au premier bord rouge, il résulte de l'absorption de phonons par le cristal. Ce signal est peu intense à basse température et il n'est plus observé à la température T = 4,2°K de l'hélium liquide. Le signal négatif du côté des grandes énergies est plus intense et correspond au deuxième bord rouge résultant de l'émission de phonons par le cristal. Le rapport des amplitudes de ces deux signaux varie avec la température et traduit la différence de population entre les phonons absorbés et émis par le cristal. Lorsque

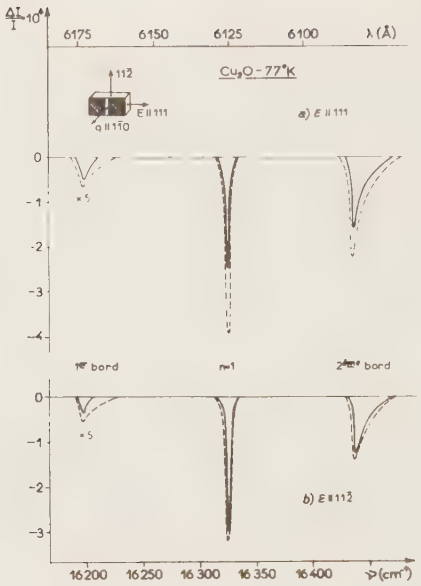


Figure VI.16 -
Spectres d'électroabsorption au voisinage de la raie 1S jaune : E = 30 kV/cm (——) et E = 40 kV/cm (---).

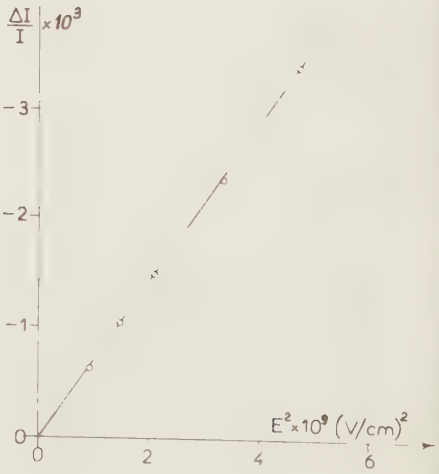


Figure VI.17 -
Dépendance quadratique des signaux différentiels dans le cas d'une "ignition" de la raie 1S.

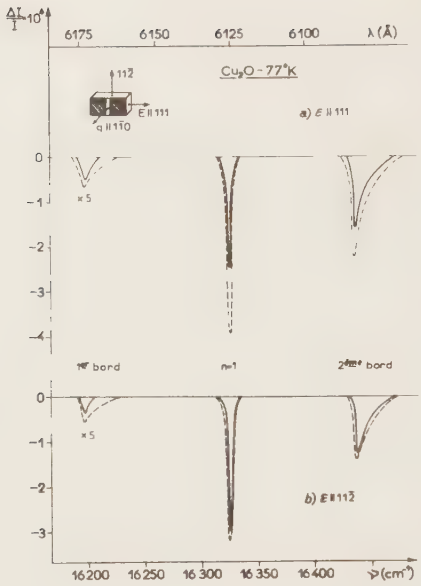


Figure VI.16 -
Spectres d'électroabsorption au voisinage de la raie 1S jaune : E = 30 kV/cm (——) et E = 40 kV/cm (---).

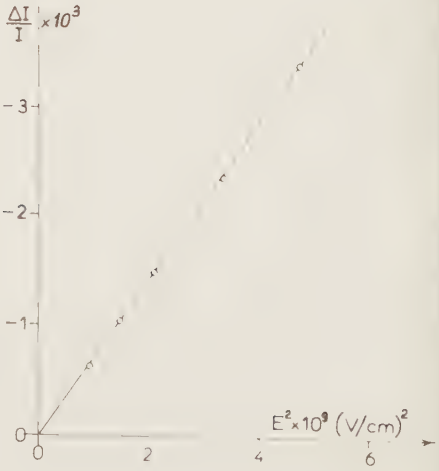


Figure VI.17 -
Dépendance quadratique des signaux différentiels dans le cas d'une "ignition" de la raie 1S.

T° devient petit, ce qui est approximativement réalisé à 4,2°K, l'absorption dans le premier bord tend vers zéro et le premier fond continu disparaît. Le fait que les signaux différentiels associés aux transitions indirectes vers le niveau n = 1 soient négatifs, indique que l'absorption dans les bords correspondants augmente en présence du champ électrique. Cet accroissement de l'absorption dans les bords rouges résulte d'un déplacement de ces bords vers les petites énergies, dû à un déplacement de la raie n = 1 elle-même. Etant donné que l'effet du champ électrique sur les deux bords rouges ne résulte que d'un déplacement de ces bords, on n'a pas observé d'anisotropie dans l'absorption continue pour les différentes géométries étudiées.

On remarquera également que le profil de ces structures associées aux phonons émis et absorbés a une forme en $(\nu - \nu_i)^{-1/2}$, c'est-à-dire la dérivée du profil en $(\nu - \nu_i)^{1/2}$ caractérisant l'absorption des transitions bande à bande indirectes, avec :

$$\nu_i = \nu_\infty - R_{exc} \pm \nu \text{ phonon} \qquad \text{VI.3}$$

où i = 1,2 et $\nu_\infty - R_{exc}$ est le nombre d'onde du niveau n = 1 et ν phonon = 105 cm^{-1}.

DISCUSSION ET INTERPRETATION

L'étude expérimentale de l'absorption au voisinage de la raie n = 1 de la série jaune en présence d'un champ électrique a permis de mettre en évidence :

- une " ignition " de la raie 1S dans certaines géométries de l'expérience.
- un déplacement vers les petites énergies de la raie ainsi que des bords d'absorption situés de part et d'autre de cette raie.

Un effet Stark sur la raie 1S prévu par la théorie,[53] et résultant en une décomposition du niveau trois fois dégénéré, n'a pas pu être décelé dans les champs appliqués d'environ 10^5 V/cm.

La théorie des groupes développée par Cherepanov ne donne aucune indication quant à l'intensité du champ requis pour obtenir une telle décomposition. Mais étant donné la faible valeur du rayon de l'orbite excitonique n = 1 (≈ 10 Å), des champs électriques plus élevés (> 10^5 V/cm) sont probablement nécessaires pour observer un effet Stark.

On sait qu'en l'absence de toute perturbation, la transition 1S n'est permise que dans l'approximation quadrupolaire électrique [1][87][88]. On supposera alors en accord avec les différents travaux effectués sur la raie n = 1, qu'il s'agit d'une transition quadrupolaire du type A, entre l'état fondamental Γ_1^+ et l'état excité de symétrie Γ_{25}^+ [83][84][87][88].

D'après la théorie des perturbations, l'application d'un champ électrique produit une hybridation de la fonction d'onde de l'état 1S avec les fonctions d'onde des états nP voisins (2P, 3P, etc...). Or, les transitions vers les états nP sont permises dans Cu_2O, ceci entraîne alors une modification des règles de sélection usuelles. La transition quadrupolaire vers le niveau 1S acquiert de ce fait un caractère partiel P de dipôle électrique. Ceci lève partiellement l'interdiction de transition vers ce niveau n = 1, dans l'approximation dipolaire électrique : d'où " l'ignition " (renforcement) de la raie 1S dans le champ. Cette théorie des perturbations appliquée par Haken [31] aux transitions excitoniques explique également l'apparition des raies de structure fine de la série jaune en présence du champ électrique [79][86]. Toutefois, cette théorie ne tient pas compte de la nature quadrupolaire de la raie 1S en l'absence de champ. Par conséquent, elle ne permet pas de rendre compte de l'anisotropie de cette raie 1S en présence du champ. Or, la théorie de Cherepanov [53] et Moskalenko [55] exposée au chapitre III.§ 3, prévoit toutefois une telle dépendance de l'intensité des raies quadrupolaires électriques, suivant les directions respectives du champ et de la polarisation de la lumière par rapport aux axes principaux du cube. La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux prévus par la théorie sur " l'ignition " d'une raie quadrupolaire électrique Γ_{25}^+, permettra alors de préciser la nature et éventuellement l'origine de la transition vers le niveau n = 1. Cette comparaison fournira par conséquent une preuve supplémentaire de l'attribution de cette transition à une transition

quadrupolaire électrique Γ_{25}^{+}, en accord avec les hypothèses antérieures sur la raie 1S jaune.

Les résultats de Cherepanov [53] et de Moskalenko [55] basés sur une analyse de la théorie des groupes ne sont pas en contradiction avec les prévisions de la théorie de Haken [31]. L'ignition des raies quadrupolaires électriques (Γ_{25}^{+} et Γ_{12}^{+}) et dipolaires magnétiques Γ_{15}^{+} prévue par la théorie des groupes, fait également intervenir un caractère dipolaire électrique partiel des transitions vers ces niveaux (Γ_{25}^{+}, Γ_{12}^{+} et Γ_{15}^{+}), en présence du champ appliqué. L'ignition de ces raies sous l'action du champ, correspond sous une formulation différente, au mécanisme de l'hybridation prévu par Haken dans sa théorie des perturbations.

Les résultats prévus par la théorie de Cherepanov et ceux obtenus à partir des mesures expérimentales précédentes, sont indiqués dans le tableau VI.2. A ce sujet, nous remarquons que Cherepanov a calculé les règles de sélection de la transition quadrupolaire Γ_{25}^{+} en présence du champ dans l'hypothèse d'une " ignition totale " de la raie 1S. Dans cette hypothèse, " l'ignition " de la raie est supposée suffisamment intense pour que l'on puisse négliger dans l'élément de matrice de la phototransition vers le niveau 1S, les termes quadrupolaires électriques par rapport au terme dipolaire électrique. Or, d'après les mesures du facteur f de la raie 1S (cf. tableau VI.1) cette condition est loin d'être réalisée dans les champs électriques d'environ 50 kV/cm habituellement appliqués au cristal. De plus, il peut arriver que dans une géométrie donnée, le terme dipolaire électrique soit nul pour des raisons de symétrie alors que le terme quadrupolaire de la phototransition est différent de zéro. Nous avons donc calculé les transitions vers les différents niveaux " Stark " dans l'approximation quadrupolaire électrique Γ_{25}^{+}. Le tableau VI.2 est alors complété en tenant compte de ces transitions quadrupolaires et il donne par conséquent les règles de sélection de la transition vers l'état 1S dans le cas d'une " ignition partielle ".

On constate en analysant ce tableau VI.2 que le champ électrique appliqué est trop faible pour observer une décomposition " Stark " du niveau n = 1 prévue par la théorie. Néanmoins, on peut prévoir dans une géométrie donnée de l'expérience, les cas de polarisation où il y a " ignition " de la raie 1S. En particulier, dans

la géométrie $\vec{E}$ // $\vec{q}$ // $1\bar{1}0$ et dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 110 où la raie est absente à champ nul, la théorie de Cherepanov explique l'absence d'ignition mais prévoit par contre, une ignition de la raie dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 001. Ceci est dû au fait que l'élément de matrice dipolaire électrique en présence d'un champ est nul dans un des cas de polarisation et non dans l'autre; les transitions dipolaires électriques ne sont plus isotropes dans le champ.
Les résultats expérimentaux et ceux prévus par la théorie sont en bon accord, et on vérifie que les spectres observés sont consistants avec l'attribution de la transition vers l'état 1S à une transition quadrupolaire Γ_{25}^{+}.

L'étude de l'absorption de la raie 1S de la série jaune en présence d'un champ électrique a donc permis de confirmer la nature quadrupolaire Γ_{25}^{+} de la transition, déjà établie par de nombreuses études antérieures. Toutefois, on ne peut définitivement conclure quant à l'origine de cette transition. En effet, on constate que cette symétrie Γ_{25}^{+} résulte à la fois d'une transition des bandes de valence Γ_{7}^{+} ou Γ_{8}^{+} vers la bande de conduction Γ_{6}^{+} :

$$\Gamma_{7}^{+} \cdot \Gamma_{6}^{+} \cdot \Gamma_{1}^{+} = \Gamma_{25}^{+} + \Gamma_{2}^{+}$$

$$\Gamma_{8}^{+} \cdot \Gamma_{6}^{+} \cdot \Gamma_{1}^{+} = \Gamma_{25}^{+} + \Gamma_{12}^{+} + \Gamma_{15}^{+} \qquad \text{VI.4}$$

De ce fait, les résultats précédents concernant la raie 1S jaune ne permettent pas de préciser la bande de valence à partir de laquelle cette transition provient.

Les mesures du facteur f et du déplacement de la raie 1S ont également permis d'établir la dépendance quadratique des effets observés en fonction du champ électrique appliqué.

D'autre part, Ralph [20] a récemment calculé le profil de la raie 1S d'un spectre de deuxième classe, en présence d'un champ électrique. Ce profil théorique calculé est représenté sur la figure II.8, et l'on remarque que la raie 1S s'élargit considérablement sous l'action du champ réduit f.Ce champ réduit f est donné par :

$$f = 3.89 \times 10^{-10} . \varepsilon^{3} \left(\frac{m_o}{\mu}\right)^{2} E \ (V/cm) \qquad \text{VI.5}$$

Géométries de l'expérience		Polarisations $\vec{\varepsilon}$	Γ_{25}^{+}	Γ_{12}^{+}	Γ_{15}^{+}	Résultats observés
$\vec{E} \parallel \vec{q} \parallel 1\bar{1}0$	0	$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	|	0	|	|
		$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	0	|	|	0
	E	$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	0 0 ▮	0 0	0 0 ▮	▮
		$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	0 0 0	0 ▮	0 ▮ 0	0
$\vec{E} \parallel 001 \quad \vec{q} \parallel 1\bar{1}0$	0	$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	|	0	|	|
		$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	0	|	|	0
	E	$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	0 |	0 ▮	0 |	|
		$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	0 ▮	| 0	| ▮	▮
$\vec{E} \parallel 110 \quad \vec{q} \parallel 1\bar{1}0$	0	$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	0	|	|	0
		$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	|	0	|	|
	E	$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	▮ 0 0	▮ |	0 0 |	▮
		$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	0 | ▮	0 0	▮ | 0	▮
$\vec{E} \parallel 111 \quad \vec{q} \parallel 1\bar{1}0$	0	$\vec{\varepsilon} \parallel 111$	|	|	|	|
		$\vec{\varepsilon} \parallel 11\bar{2}$	|	|	|	|
	E	$\vec{\varepsilon} \parallel 111$	▮ |	|	0 |	▮
		$\vec{\varepsilon} \parallel 11\bar{2}$	0 ▮	▮	| ▮	▮

Tableau VI.2

Règles de sélection d'après Moskalenko et Cherepanov
Polarisation de la raie 1S jaune.

or, dans le cas de la cuprite, $\varepsilon = 7,5$ et $\frac{m_0}{m} \simeq 2,5$.

d'où :

$$f_{Cu_2O} = 1,02.10^{-6} \, E(V/cm) \qquad VI.6$$

Lorsque f = 0,1 c'est-à-dire E ≃ 100 kV/cm, le profil de la raie 1S est légèrement élargie dans le champ. Cependant, pour f ≃ 0,5 c'est-à-dire E = 500 kV/cm la raie 1S s'élargit considérablement ; la demi-largeur à mi-hauteur calculée par Ralph est :

$$\Delta\nu_{1/2} \simeq 0,15 \text{ unité de Rydberg excitonique} \simeq 100 \text{ cm}^{-1}$$

Si f ≃ 0,2 c'est-à-dire E = 200 kV/cm, la demi-largeur $\Delta\nu_{1/2}$ calculée est d'environ 0,015 unité d'énergie,d'où :

$$\Delta\nu_{1/2} \simeq 0,015 \simeq 10 \text{ cm}^{-1}$$

Cette demi-largeur calculée de la raie est assez voisine de celle mesurée expérimentalement pour E ≃ 157 kV/cm qui est de $\Delta\nu_{1/2} \simeq 7$ cm^{-1}. Néanmoins, d'après les mesures expérimentales (voir tableau VI.1), on note que la raie 1S s'élargit déjà dans des champs plus faibles; alors que d'après Ralph [20], un élargissement notable n'est observé que dans les champs électriques E > 100 kV/cm. Toutefois, l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est assez satisfaisant dans les champs plus intenses (E ≃ 200 kV/cm), d'autant plus que les calculs théoriques ne tiennent pas compte de la largeur de la raie à champ nul (c'est-à-dire de l'interaction exciton-phonon, interaction exciton-impureté, ...).

B. EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LA SERIE JAUNE DE Cu_2O

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les effets d'un champ électrique constant sur le spectre excitonique jaune de la cuprite ont été étudiés principalement par les groupes de Léningrad et Strasbourg [85][86]. Dans la cuprite, les transitions excitoniques de la série jaune sont des transitions de deuxième classe et seuls les excitons dans des états P sont créés [74]. Ces raies principales correspondent à des transitions vers des états 2P, 3P, 4P, 5P, etc... Quand un champ électrique est appliqué, on observe les effets suivants (voir figures VI. 19-20) :

- apparition de raies nouvelles dites de structure fine entre les raies principales.
- lorsque le champ croît, les raies de structure fine se renforcent en intensité au détriment des raies principales qui s'affaiblissent.
- déplacement et élargissement des raies observées sous l'action du champ.
- déplacement progressif du fond continu d'absorption vers les petites énergies, qui recouvre les raies excitoniques d'ordre élevé.
- polarisation des raies de structure fine.

La polarisation des raies de structure fine a été observée pour la première fois par Gross [89] en utilisant des cristaux orientés. Toutefois, la nature exacte des transitions dites de structure fine n'est pas encore établie.

Les effets énumérés ci-dessus ont été expliqués qualitativement par Haken [31] à l'aide d'une théorie des perturbations décrite aux chapitres II et III. L'analyse des résultats expérimentaux obtenus montre que les raies de structure fine correspondent à des transitions vers les états excitoniques nS et nD [90]. La dégénérescence de ces états est levée par un facteur indépendant du champ. Ces raies de structure fine sont interdites dans l'approximation dipolaire électrique en absence de champ électrique. Cependant, en présence du champ

électrique, ces transitions deviennent partiellement permises du fait de l'hybridation prévue par la théorie de Haken des fonctions d'onde des différents états excitoniques. Un déplacement de ces raies d'exciton est également prévu par cette théorie. L'élargissement des raies dans le champ et le déplacement progressif du bord qui vient empiéter sur les raies sont qualitativement expliqués par l'ionisation des excitons dans le champ [86] [19] [20]. Ces différents effets peuvent être identifiés sur la figure VI.19 qui représente le spectre de transmission d'un cristal de Cu_2O pour différentes valeurs du champ électrique appliqué.

Nous avons repris cette étude de la série jaune perturbée par un champ électrique d'une façon quantitative et plus détaillée :

- en déterminant le profil des raies d'absorption dans un champ constant à l'aide d'une méthode spectrophotométrique.
- en analysant les spectres d'électroabsorption dans un champ électrique variable et mesurés à l'aide d'une méthode différentielle.
- en étudiant plus en détail la polarisation des raies observées.

Les résultats de ces différentes mesures sont exposés ci-dessous.

1. EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE CONSTANT SUR LA SERIE JAUNE

a) Mesure de l'intensité d'oscillateur des raies dans le champ

Les figures VI.21-26 représentent les courbes d'absorption à 4,2°K d'un échantillon de cuprite polycristalline (épaisseur 74 µ) soumis à des champs constants, et croissant de 0 à 24 kV/cm. Ces courbes d'absorption obtenues par une méthode spectrophotométrique donnent le profil exact des raies d'excitons en présence d'un champ électrique constant, et permettent une exploitation quantitative des résultats obtenus [91]. Les facteurs d'intensité d'oscillateur des raies de la série, ainsi que leur variation en fonction du champ ont été mesurés à partir de l'aire des raies d'absorption.

Les intensités d'oscillateur des raies principales nP et des raies de structure fine nS et nD sont indiquées dans le tableau VI.3. Seules les intensités d'oscillateur de la raie 2P en fonction du champ appliqué ont pu être évaluées avec une précision suffisante (15 %). Les valeurs indiquées pour l'intensité des autres raies principales de la série, ainsi que des raies de structure fine, ne représentent qu'un ordre de grandeur. Ceci est lié au fait que l'absorption dans ces raies (à l'exception de la raie 2P) est mal définie. En effet, d'après les figures précédentes, ces raies se superposent à un fond continu d'absorption (-----) se raccordant au deuxième fond continu rouge (—— - ——) et au fond continu jaune. Ce fond continu d'absorption n'est pas connu et le raccordement arbitraire entre les deux fonds continus rouge et jaune, entraîne une incertitude considérable (30 % environ) sur la mesure de l'aire d'absorption des raies pour n > 3. De plus, le recouvrement des raies supérieures de la série modifie le profil des raies et limite également la précision de la mesure. Les variations de l'intensité d'oscillateur de la raie principale 2P et des raies de structure fine 3S, 3D et 4S, sont représentées sur les figures VI.27-28 pour différentes valeurs du champ appliqué $\vec{E}$. On constate que les raies principales diminuent progressivement d'intensité lorsque le champ augmente. Par contre, les raies de structure fine augmentent d'abord d'intensité sous l'action du champ appliqué. Mais, à partir de certaines valeurs du champ électrique, variant avec la raie considérée, ces raies de structure fine diminuent également d'intensité avant de disparaître dans le fond continu. Les raies 3D et 4S voisines disparaissent pour la même valeur du champ (ionisation), car les énergies de liaison de ces deux niveaux voisins sont à peu près identiques.

b) Déplacement des raies de la série jaune

Sous l'action du champ électrique, les raies de la série jaune se déplacent vers les petites énergies. Ce déplacement, de l'ordre de quelques cm^{-1}, est plus prononcé pour les raies principales nP que pour les raies de structure fine.

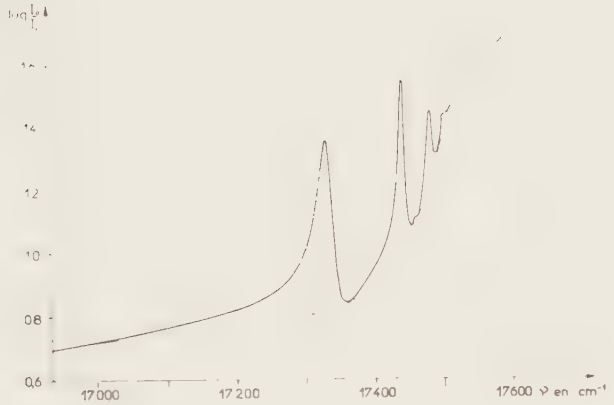


Figure VI.21 - Série jaune de la cuprite à champ nul.

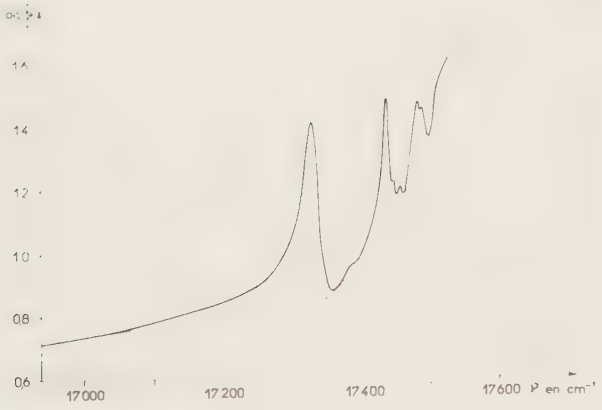


Figure VI.22 - Série jaune de Cu_2O soumise à un champ E = 3,2 kV/cm.

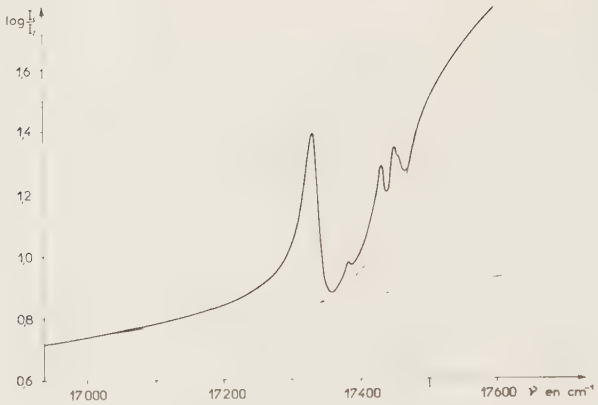


Figure VI.23 - Série jaune de Cu_2O soumise à un champ E = 4,8 kV/cm.

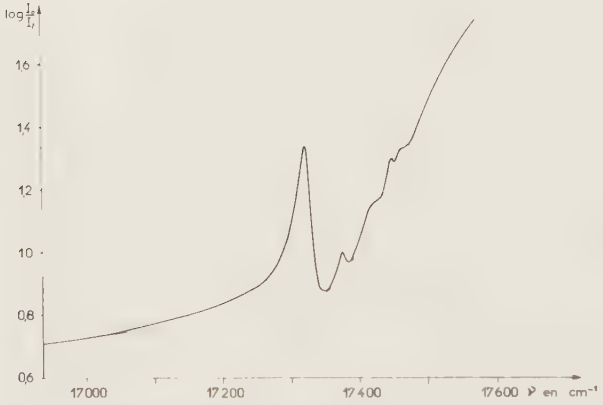


Figure VI.24 - Série jaune de Cu_2O soumise à un champ E = 8 kV/cm.

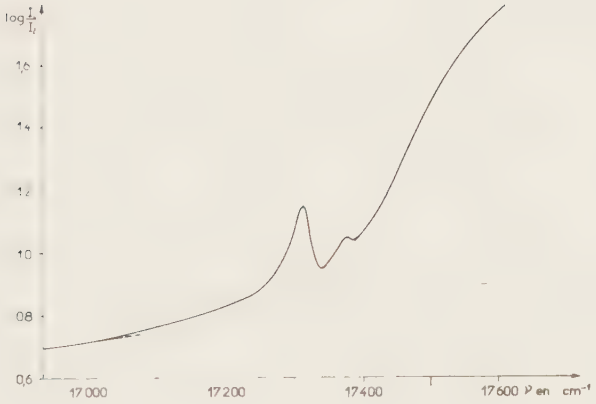


Figure VI.25 - Série jaune de Cu_2O soumise à un champ E = 16 kV/cm.

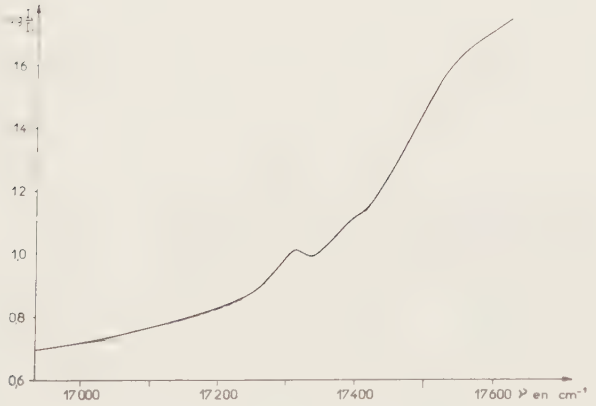


Figure VI.26 - Série jaune de Cu_2O soumise à un champ E = 24 kV/cm.

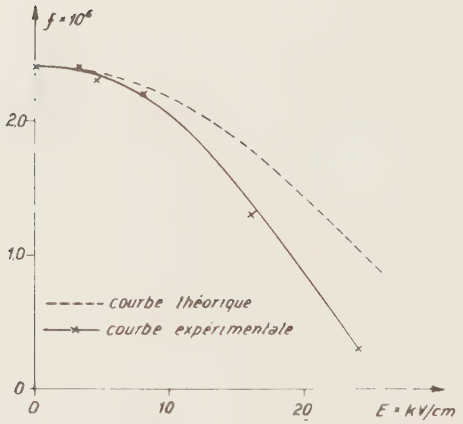


Figure VI.27 - Variation de l'intensité f de la raie 2P jaune en fonction du champ.

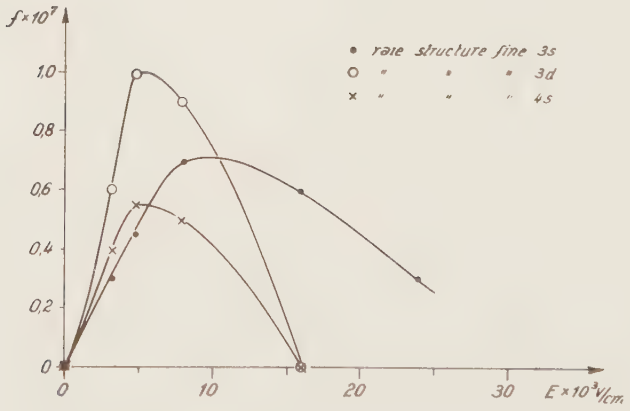


Figure VI.28 - Variation de l'intensité f des raies de structure fine de la série jaune de Cu_2O.

Intensité du champ	2P	3S	3P	3D	4S	4P
0	$2,4.10^{-6}$		$0,9.10^{-6}$			$0,2.10^{-6}$
3,2 kV/cm	$2,4.10^{-6}$	$0,3.10^{-7}$	$0,6.10^{-6}$	$0,6.10^{-7}$	$0,4.10^{-7}$	$0,1.10^{-6}$
4,8 kV/cm	$2,3.10^{-6}$	$0,4.10^{-7}$	$0,3.10^{-6}$	1.10^{-7}	$0,6.10^{-7}$	
8 kV/cm	$2,2.10^{-6}$	$0,7.10^{-7}$	$0,1.10^{-6}$	$0,5.10^{-7}$	$0,5.10^{-7}$	
16 kV/cm	$1,3.10^{-6}$	$0,6.10^{-7}$				
24 kV/cm	$0,3.10^{-6}$	$0,4.10^{-7}$				

Tableau VI.3

Tableau des intensités d'oscillateur des raies de la série jaune, en fonction du champ appliqué

E	2P	3S	3P	3D	4S	4P	4D	5S	5P
0	5771,10		5734,2			5720,7		5717,7	5714,20
5,4 kV/cm	5771,10		5734,0			5720,7		5717,7	
5,5 "	5771,10		5734,0			5720,8		5717,6	
5,7 "	5771,10		5734,2	5731,7	5728,6	5720,7	5720	5717,60	
6,4 "	5771,10		5734,40	5731,7	5728,6	5721,2	5720	5717,7	
7,1 "	5771,30		5734,70	5731,60	5728,7	5721,7	5720,7	5717,7	
7,8 "	5771,10	5753,2	5735	5731,40	5728,2		5720,6		
8,5 "	5771,10	5753,4	5735,7	5731,20	5728,3		5720,6		
9,2 "	5771,30	5753,4	5736	5731,20	5728,1				
10,6 "	5771,50	5753,3	5735						
16,2 "	5772,2	5754							
22 "	5773,4	5754,3							
27,4 "	5774	5754,3							

Tableau VI.4

Positions des raies de la série jaune en fonction du champ électrique

Les positions de ces différentes raies en fonction du champ électrique sont indiquées dans le tableau VI.4.

On remarque que la raie principale 3P se déplace d'environ 2 Å (6 cm^{-1}) vers les petites énergies dans un champ de 10 kV/cm. La raie principale 2P se déplace dans le même sens d'environ 2,5 Å (7,5 cm^{-1}) dans un champ de 25 kV/cm. Les raies de structure fine, par contre, se déplacent à peine; la raie 3S subit un déplacement d'environ 1 Å (3 cm^{-1}) vers les petites énergies pour E = 25 kV/cm, alors que la raie 3D se déplace vers les grandes énergies. Les raies de structure fine 4S et 5S, par contre, ne se déplacent pratiquement pas dans les champs faibles appliqués d'environ 5 kV/cm; dans les champs plus forts, ces raies sont ionisées et disparaissent dans le fond continu.

Le déplacement des raies principales 2P, 3P est représenté sur la figure VI.29 en fonction du carré du champ appliqué $\vec{E}$. La loi de déplacement quadratique est approximativement satisfaite, sauf pour les champs plus élevés où les raies sont partiellement ionisées.

c) Ionisation des raies. Déplacement du fond continu

On remarque sur la figure VI.19 que le fond continu se déplace vers les petites énergies lorsque le champ croît; il vient progressivement empiéter sur les raies de la série. Pour des champs suffisamment intenses, les raies excitoniques d'ordre élevé disparaissent et sont absorbées dans le spectre continu. Ce déplacement progressif du fond continu s'explique, en partie, par une ionisation successive des raies d'exciton en présence d'un champ électrique croissant.

Les raies principales de nombre quantique n>2 disparaissent totalement dans un champ relativement faible d'environ 15 kV/cm. La raie n = 2P, par contre, est toujours présente dans les champs maximums $\vec{E}$ d'intensité environ 50 kV/cm généralement appliqués au cristal.

2. EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE ALTERNATIF SUR LA SERIE JAUNE

Pour analyser, avec plus de détails, les modifications du spectre d'absorption de la série jaune sous l'action d'un champ électrique, nous avons utilisé une méthode de détection différentielle. Cette méthode permet de mesurer de faibles variations ΔI de l'intensité transmise en présence du champ et, en outre, elle permet également de s'affranchir du fond continu d'absorption. De ce fait, une analyse plus complète des raies supérieures ($n>3$) de la série est possible et, étant donnée la sensibilité de la méthode, les raies de structure fine seront probablement mieux résolues par rapport au fond continu d'absorption.

Il est évident que les effets du champ observés dans la figure VI.19 donneront des signaux intenses dans ces mesures différentielles. On note, d'après la figure VI.19, que l'intensité transmise $I(E)$ varie considérablement en fonction du champ appliqué et donc cette intensité $I(E)$ est très différente de l'intensité $I(O)$ sans champ : $I(E) \neq I(O)$.

De ce fait et afin de permettre une comparaison entre les différents spectres d'électrotransmission, nous avons mesuré les grandeurs ΔI et I séparément en maintenant constante l'intensité $I(O)$ incidente.

Les spectres d'électrotransmission ΔI de la série jaune ont été étudiés à 4,2°K en utilisant des monocristaux de Cu_2O d'épaisseur variant de 50 à 100 μ*. Le champ électrique variable (400 cps) est appliqué à la surface du cristal au moyen de deux électrodes en or et séparées par une distance e = 0,5 mm. Nous avons vérifié l'uniformité du champ appliqué en déplaçant l'image de la source lumineuse (largeur environ 20 μ) dans l'espace entre les deux électrodes ($\frac{e}{d} \simeq 10$). Aucune modification sensible de l'amplitude ni du profil des structures différentielles n'a été observée.

Les résultats de ces mesures différentielles sont représentés sur les figures VI.30-34. Les structures observées

---

* *Les monocristaux orientés sont obtenus à partir de gros cristaux par polissage et attaque chimique. Ces cristaux sont de moins bonne qualité que les lames minces directement oxydées puis refroidies pendant 48 heures environ.*

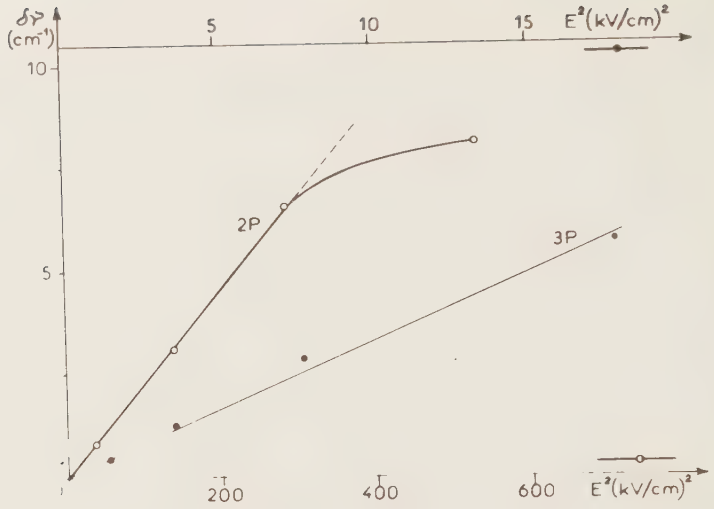


Figure VI.29 - Lois de déplacement des raies principales 2P et 3P de la série jaune de Cu_2O.

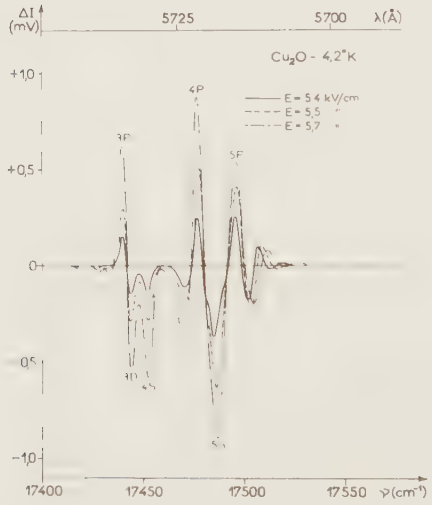


Figure VI.30 - Spectresd'électro-transmission de la série jaune (n≥3).

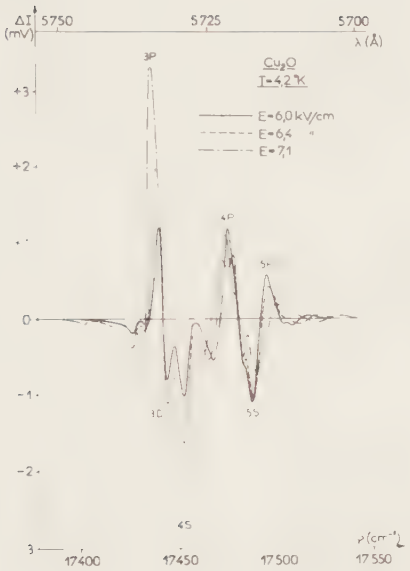


Figure VI.31 -
Spectres d'électrotransmission de la série jaune (n≥3).

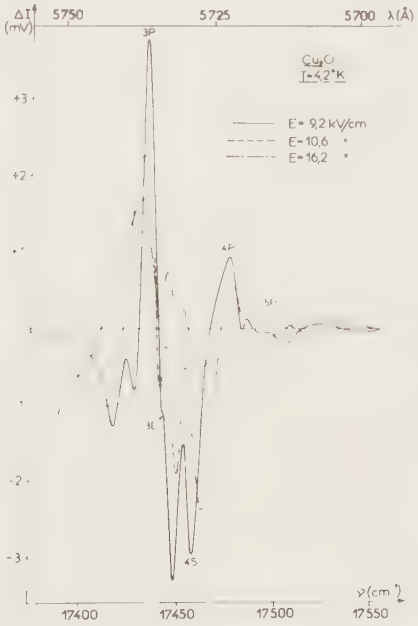


Figure VI.32 -
Spectres d'électrotransmission de la série jaune (n≥3).

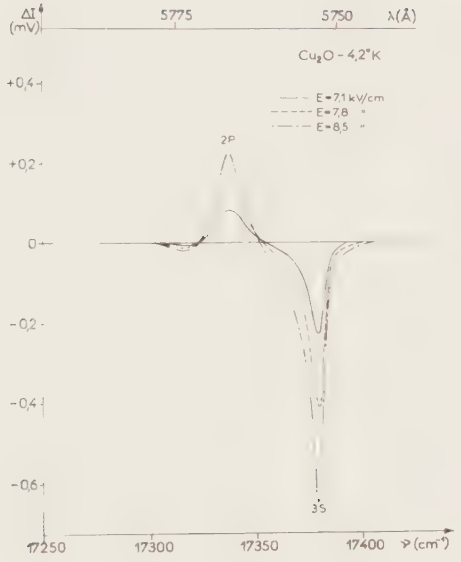


Figure VI.33 -
Spectres d'électrotransmission de la série jaune (n≤3).

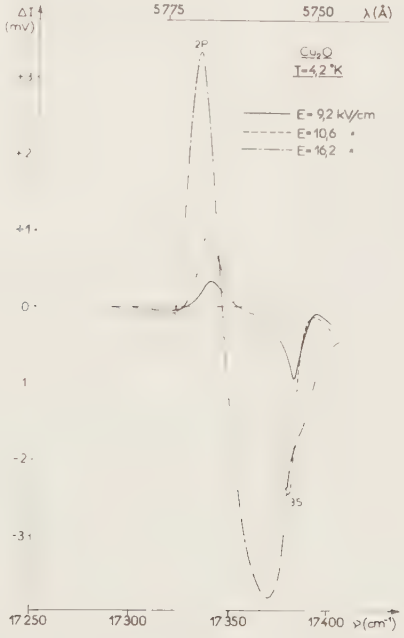


Figure VI.34 -
Spectres d'électrotransmission de la série jaune (n≤3).

dans ces spectres d'électrotransmission correspondent aux différentes raies excitoniques de la série. Les pics positifs ($\Delta I>0$) de ces structures sont associés aux raies principales nP (absorption décroissante) et les pics négatifs aux raies de structure fine (absorption croissante). Les effets suivants sont observés :

- Dans les champs relativement faibles ($E < 7$ kV/cm), seules les structures associées aux termes $n \geq 3$ sont observées dans les spectres différentiels (figure VI.30). Ces signaux correspondent à des rapports $\frac{\Delta I}{I}$ d'environ 10^{-3} (c'est-à-dire $\Delta K \simeq 10^{-1}$ cm^{-1}). Pour $E \simeq 7$ kV/cm, les signaux correspondant à la raie 2P sont de l'ordre de $\frac{\Delta I}{I} \simeq 10^{-5}$ (c'est-à-dire $\Delta K \simeq 10^{-3}$ cm^{-1}) et sont tout juste détectés (figure VI.33). Les signaux différentiels négatifs observés sur les figures VI.30-31 sont principalement dus à l'apparition des raies de structure fine. Les extremums négatifs correspondent aux positions même des raies nouvelles 3D, 4S et 5S. Le recouvrement des différentes structures est déjà important; en particulier, la raie de structure fine 5S est mal résolue par rapport aux queues des raies principales 4P et 5P. L'amplitude des signaux différentiels augmente lorsque le champ croît de 5,4 à 7,1 kV/cm, à l'exception cependant des signaux associés aux raies 5P et 4P qui décroissent à partir de E = 6 kV/cm. On observe également, dans le signal associé à la raie 3P, du côté des petites énergies, une structure peu intense qui se renforce en fonction du champ appliqué (figures VI.30-31). Cette structure additionnelle est probablement due à une décomposition Stark du niveau n = 3. L'écartement entre ces deux structures augmente lorsque le champ électrique croît; cet écartement est d'environ 9 cm^{-1} pour $E \simeq 6$ kV/cm.

- Dans les champs un peu plus élevés ($E > 7$ kV/cm), on détecte des signaux plus faibles associés aux raies 3S et 2P. L'amplitude de ces signaux varie de $\frac{\Delta I}{I} \simeq 10^{-4}$ à 10^{-2} (c'est-à-dire $K \simeq 10^{-2}$ à 1 cm^{-1}) lorsque E croît de 7 à 16 kV/cm (figures VI.33-34). En particulier, le signal négatif correspondant à la raie de structure fine 3S reproduit

le profil exact de la raie 3S elle-même, car cette raie apparaît par rapport à un fond continu d'absorption. En effet, cette raie 3S est bien séparée (d'environ 60 cm^{-1}) par rapport aux raies principales 2P et 3P qui l'entourent. Le profil de cette structure différentielle n'est donc pratiquement pas perturbé par les raies voisines, sauf dans les champs intenses d'environ 15 kV/cm où l'on observe un recouvrement prononcé des différentes raies (figure VI.34). L'amplitude des signaux associés aux raies 2P et 3S augmente avec le champ appliqué. Par contre, dans la partie supérieure du spectre ($n > 3$), les structures différentielles s'élargissent considérablement et diminuent en amplitude lorsque E augmente (figure VI.32).

Cet élargissement progressif des raies avec le champ entraîne un recouvrement de plus en plus prononcé des structures et rend difficile l'analyse des résultats obtenus.

L'écartement de la structure fine du niveau 3P augmente avec le champ appliqué; à 10 kV/cm, il est d'environ 20 cm^{-1}.

- Dans les champs plus intenses ($E \geq 15$ kV/cm), on note une saturation des effets observés se traduisant par un étalement du spectre différentiel par suite de l'élargissement des raies. L'amplitude des signaux observés est alors inférieure à celle qui résulterait de la destruction des excitons ($n \geq 3$), destruction qui est effective et complète à ces intensités du champ (figure VI.32).

L'application de champs électriques d'environ 20 kV/cm a permis de mettre en évidence une raie de structure fine 2S, située du côté des petites énergies par rapport à la raie principale 2P. Cette raie 2S sera étudiée de façon plus approfondie dans la section C de ce chapitre.

3. POLARISATION DES RAIES DE LA SERIE JAUNE

L'influence d'un champ électrique sur la série jaune de Cu_2O a été étudiée en utilisant des monocristaux orientés. Le champ électrique $\vec{E}$ est alors dirigé successivement suivant l'un des trois axes principaux du cube, $\vec{E} \,//\, C_n$ où $n = 2, 3, 4,$

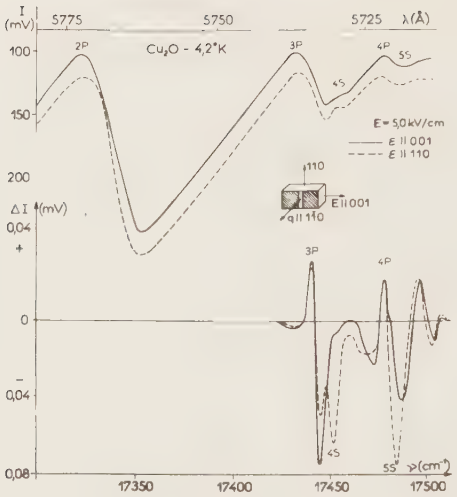


Figure VI.37 - Polarisation des raies de la série jaune.

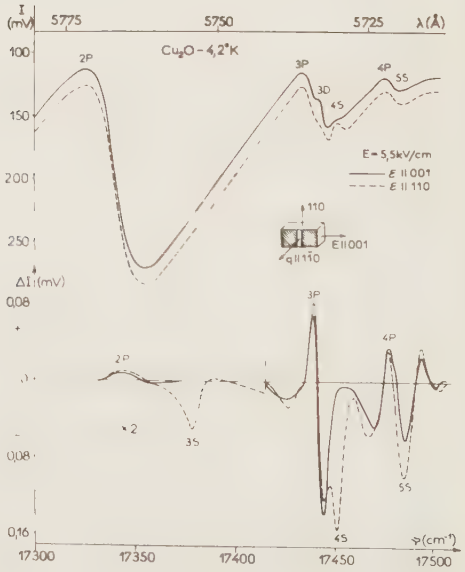


Figure VI.38 - Polarisation des raies de la série jaune.

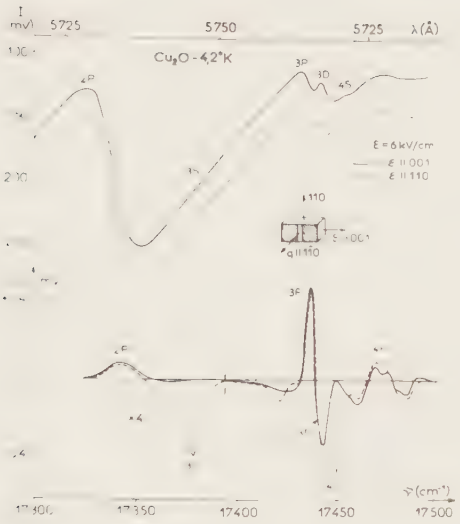


Figure VI.39 - Polarisation des raies de la série jaune.

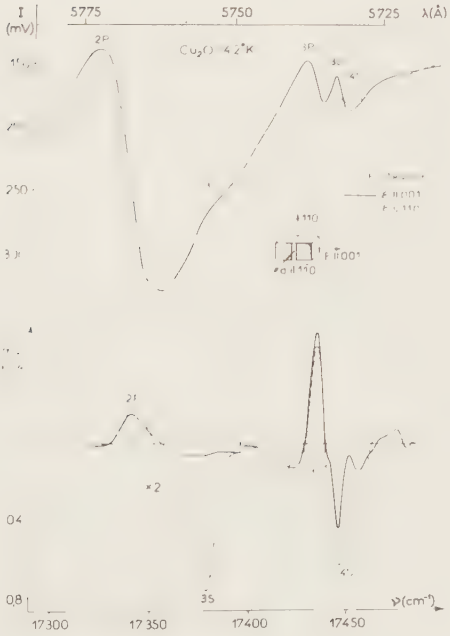


Figure VI.40 - Polarisation des raies de la série jaune.

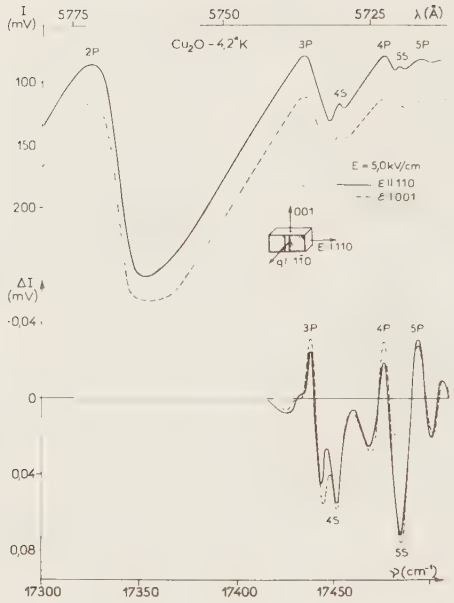


Figure VI.41 -

Polarisation des raies de la série jaune.

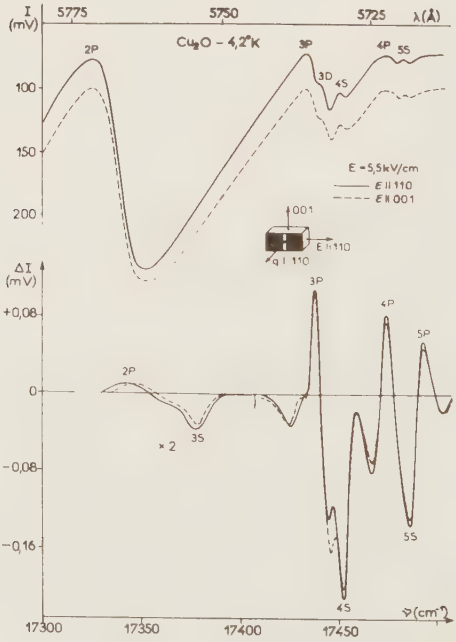


Figure VI.42 -

Polarisation des raies de la série jaune.

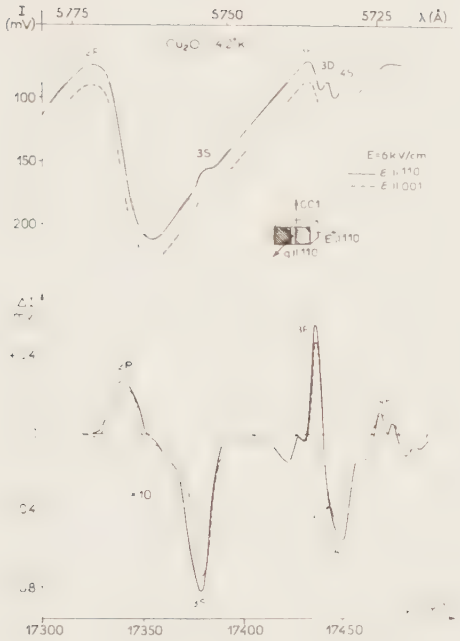


Figure VI.43 - Polarisation des raies de la série jaune.

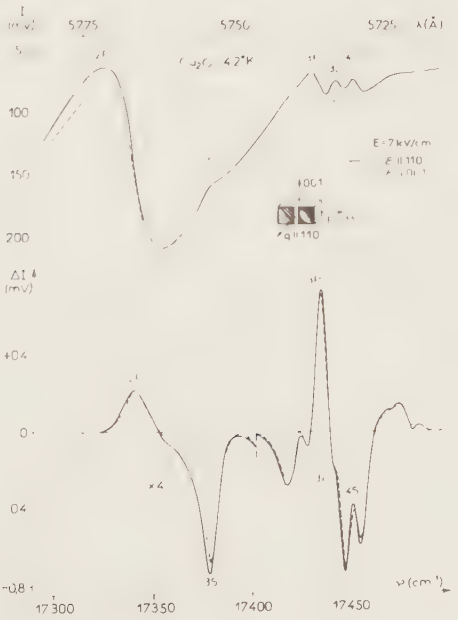


Figure VI.44 - Polarisation des raies de la série jaune.

[avec C_4 // (001), C_3 // (111) et C_2 // (110)]. On peut ainsi étudier la polarisation des raies de la série en présence du champ appliqué. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une méthode différentielle où les intensités transmises différentielle et continue ΔI et $I(E)$ sont enregistrées séparément. Les spectres de transmission I et d'électrotransmission ΔI sont représentés sur les figures VI.37-48 en fonction de différents champs appliqués. Différentes géométries ont été étudiées et les observations suivantes sont faites :

a) $\vec{E}$ // 001 et $\vec{q}$ // $1\bar{1}0$ (figures VI.37-40)

Les raies principales 2P, 3P et 4P ne sont pratiquement pas polarisées. Toutefois, la structure additionnelle résultant probablement d'un effet Stark sur le niveau 3P est presque totalement polarisée. Elle est présente pour la polarisation $\vec{\varepsilon}$// 110 et absente pour $\vec{\varepsilon}$// 001. Cet effet de polarisation est mieux observé dans les champs plus intenses (E = 7 kV/cm). Les raies de structure fine, par contre, sont considérablement polarisées. Dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$// 001 (//$\vec{E}$), les raies nS ne sont pratiquement pas observées; la raie 3D, par contre, apparaît et se renforce dans un champ croissant.

Lorsque $\vec{\varepsilon}$// 110 ($\perp\vec{E}$), les raies nS sont présentes et se renforcent sous l'action du champ. Ceci est nettement observé pour la raie 3S et 4S dans les spectres différentiels. La raie 3D est également présente dans cette polarisation.

En résumé, on remarque dans cette géométrie, que les raies de structure fine nS sont totalement polarisées. Les raies de structure fine nD, par contre, ne sont que partiellement polarisées; elles sont un peu plus intenses dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$// 001.

b) $\vec{E}$ // 110 et $\vec{q}$ // $1\bar{1}0$ (figures VI.41-44)

Dans cette géométrie, aucun effet de polarisation notable n'est observé pour les raies principales nP ainsi que pour les raies de structure fine nS. Il en est de même pour la structure additionnelle associée au niveau 3P. Toutefois, la raie 3D est légèrement polarisée : elle est un peu plus

intense dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$// 110 que dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$// 001.

c) $\vec{E}$ // 111 et $\vec{q}$ // 1$\bar{1}$0 (figures VI.45-48)

Les raies principales 2P, 3P et 4P ne sont pas polarisées. Néanmoins, la structure observée du côté des petites énergies par rapport au niveau 3P est légèrement polarisée. La raie 3D est aussi légèrement polarisée, mais avec une polarisation inverse à celle observée dans les deux premières géométries. Ici, la raie 3D est un peu plus intense dans la polarisation perpendiculaire au champ ($\vec{\varepsilon}$// 11$\bar{2}$) ; alors que dans les géométries précédentes, elle est plus intense dans la polarisation parallèle au champ ($\vec{\varepsilon}$//$\vec{E}$).

Le schéma de polarisation est également inversé dans le cas des raies de structure fine nS, avec cette différence toutefois que ces raies ne sont que partiellement polarisées. Elles sont environ trois fois plus intenses pour $\vec{\varepsilon}$// 111 (//$\vec{E}$) que pour $\vec{\varepsilon}$// 11$\bar{2}$ (⊥E).

On peut résumer ces différents effets de polarisation observés dans la série jaune en remarquant que :

- les structures associées aux raies principales nP ne sont pratiquement pas polarisées.
- les raies de structure fine nS et nD sont fortement polarisées en présence du champ.
- de même, la structure faible additionnelle observée du côté des petites énergies par rapport à la raie 3P est aussi polarisée.

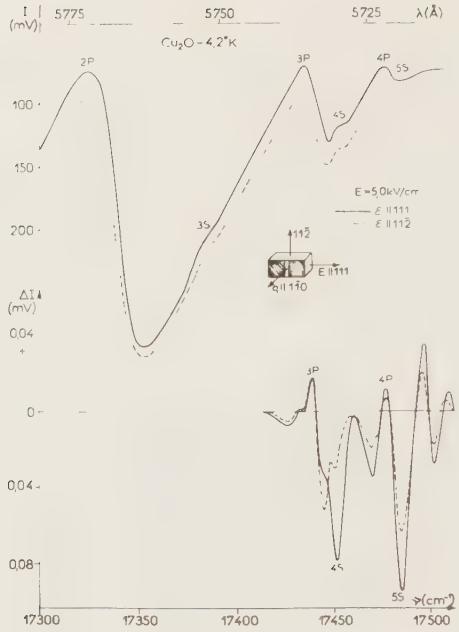


Figure VI.45 - Polarisation des raies de la série jaune.

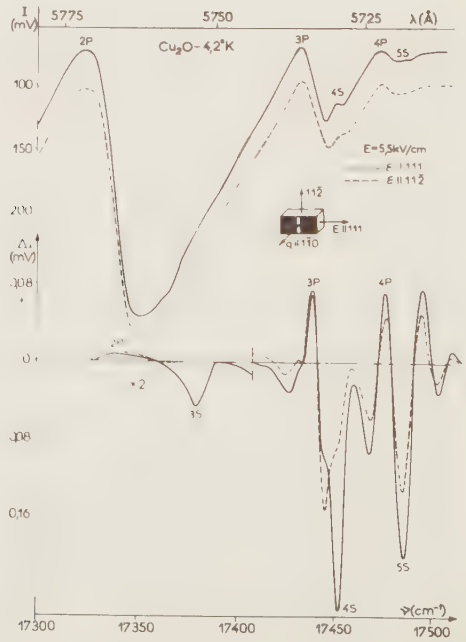


Figure VI.46 - Polarisation des raies de la série jaune.

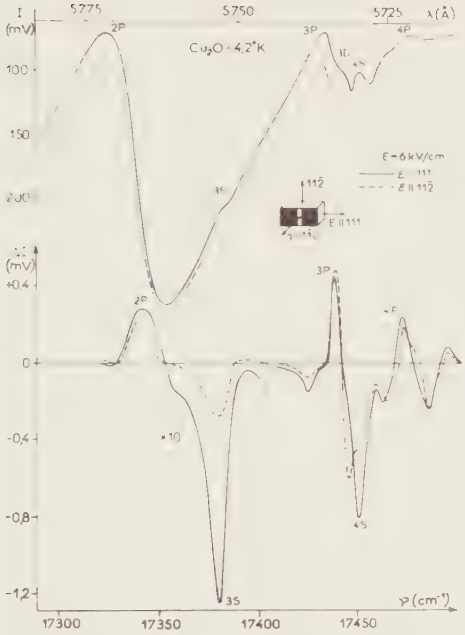


Figure VI.47 - Polarisation des raies de la série jaune.

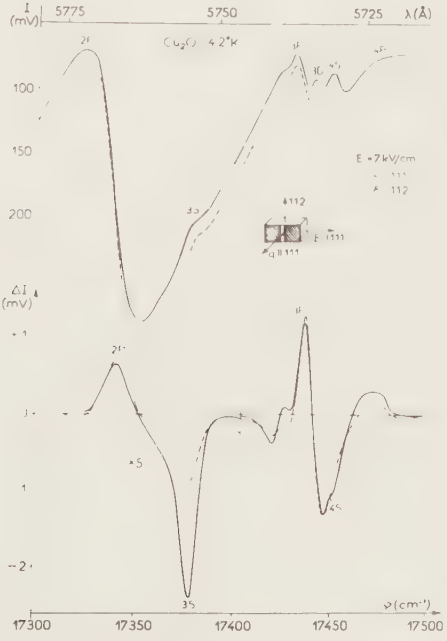


Fig. VI.48 - Polarisation des raies de la série jaune.

DISCUSSION ET INTERPRETATION

Les résultats précédents obtenus à partir de l'étude des perturbations de la série jaune de Cu_2O en présence d'un champ électrique, ont permis de mettre en évidence les effets suivants :

- un déplacement et une décomposition des raies de la série jaune.
- une variation de l'intensité des raies et un élargissement de ces raies sous l'action du champ.
- un déplacement du fond continu d'absorption vers les petites énergies.
- une polarisation des raies de structure fine.
- des signaux différentiels d'électroabsorption intenses associés aux excitons.

Ces différents effets sont discutés et interprétés ci-dessous à l'aide des théories existantes.

1. DEPLACEMENT DES RAIES DE LA SERIE JAUNE

Le déplacement observé des raies principales (nP) et des raies de structure fine (nS et nD) s'explique à partir de la théorie des perturbations développée par Haken [31]. Cette théorie permet de calculer les corrections d'énergie des niveaux d'énergie non dégénérés. Cette correction d'énergie est au deuxième ordre du champ électrique $\vec{E}$ (effet quadratique du champ). Ces déplacements ont été évalués au chapitre III, parag. 4a, pour les différentes raies de la série, en tenant compte des diverses hybridations possibles entre les niveaux excitoniques. L'évaluation numérique de ces déplacements $\Delta\mathcal{E}$ (formule II.20) donne les valeurs ci-dessous :

- Si E = 10 kV/cm, on a :

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{E}_{2S} &= \mathcal{E}_{2S} - \mathcal{E}^{o}_{2S} \simeq - 4.10^{-4} \text{ eV} \simeq - 3 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\mathcal{E}_{2P} &= \mathcal{E}_{2P} - \mathcal{E}^{o}_{2P} \simeq - 6.10^{-5} \text{ eV} \simeq - 0,5 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\mathcal{E}_{3P} &= \mathcal{E}_{3P} - \mathcal{E}^{o}_{3P} \simeq - 2,5.10^{-2} \text{ eV} \simeq - 200 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \qquad \text{VI.7}$$

$$\Delta\mathcal{E}_{3S} = \mathcal{E}_{3S} - \mathcal{E}^{o}_{3S} \simeq - 2{,}5.10^{-3} \text{ eV} \simeq - 20 \text{ cm}^{-1}$$
$$\Delta\mathcal{E}_{3D} = \mathcal{E}_{3D} - \mathcal{E}^{o}_{3D} \simeq + 2{,}3.10^{-2} \text{ eV} \simeq + 200 \text{ cm}^{-1} \qquad \text{VI.7}$$
$$\Delta\mathcal{E}_{4S} = \mathcal{E}_{4S} - \mathcal{E}^{o}_{4S} \simeq - 2{,}2.10^{-2} \text{ eV} \simeq - 200 \text{ cm}^{-1}$$

- Si E = 50 kV/cm, on trouve pour la raie 1S jaune :

$$\Delta\mathcal{E}_{1S} = \mathcal{E}_{1S} - \mathcal{E}^{o}_{1S} \simeq - 4{,}2.10^{-5} \text{ eV} \simeq - 0{,}4 \text{ cm}^{-1} \qquad \text{VI.8}$$

On remarque que les déplacements calculés pour les raies 1S, 2S et 2P sont très faibles; mais par contre les déplacements prévus pour les raies 3S, 3P, 3D et 4S sont considérables. En outre, les formules VI.7-8 indiquent que les raies observées en présence du champ se déplacent vers les petites énergies, à l'exception néanmoins de la raie 3D qui se déplace vers les grandes énergies en fonction du champ.

Les déplacements expérimentalement mesurés pour les raies 1S, 2S et 2P sont de l'ordre de grandeur de ceux prévus par la théorie des perturbations.

Ainsi, on mesure expérimentalement pour la raie 2P, un déplacement d'environ 7 cm^{-1} dans un champ E = 25 kV/cm, tandis que le calcul donne un déplacement théorique d'environ 3 cm^{-1} pour cette valeur de l'intensité du champ électrique.

Cependant, dans le cas des raies 3S, 3P, 3D et 4S, la différence entre les déplacements mesurés et ceux calculés par la théorie est considérable. Ainsi, dans un champ de 10 kV/cm, la raie 3P se déplace de 2 Å (6 cm^{-1}), alors que le déplacement calculé est d'environ 200 cm^{-1}, c'est-à-dire environ 30 fois plus grand que le déplacement expérimentalement mesuré. Il en est de même pour les raies de structure fine 3S, 3D et 4S. En particulier, les raies 3D et 4S se déplacent très peu sous l'action du champ appliqué : environ 2 cm^{-1} dans un champ de 10 kV/cm (voir tableau VI.4).

Ce désaccord très net entre la théorie et l'expérience provient en partie du fait que la théorie des perturbations appliquée aux niveaux excitoniques n > 3 n'est plus rigoureusement valable dans les champs relativement intenses

d'environ 10 kV/cm. En effet, on ne peut appliquer cette théorie des perturbations que si le terme d'énergie potentielle $e\vec{E}.\vec{r}$ introduit par le champ électrique est faible en comparaison de l'énergie de liaison $\mathcal{E}_n^\circ$ des excitons.

Or, cette condition n'est justement pas réalisée pour les termes supérieurs de la série ($n > 3$), lorsque le champ $\vec{E}$ a une intensité d'environ 10 kV/cm.

En effet, dans le cas de l'exciton $n = 3$ ($r \simeq 100$ Å), cette énergie potentielle $e\vec{E}.\vec{r}$, égale à 10^{-2} eV, est du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison $\mathcal{E}_3^\circ$ de l'exciton ($\mathcal{E}_3^\circ = 1{,}08.10^{-2}$ eV). Cet exciton $n = 3$ est donc pratiquement ionisé dans un champ d'intensité 10 kV/cm, et à fortiori, les excitons supérieurs de la série.

Par contre, dans le cas du niveau $n = 2$ ($r \simeq 30$ Å), on trouve respectivement $\mathcal{E}_2^\circ = 2{,}5.10^{-2}$ et $e\vec{E}.\vec{r} = 3.10^{-3}$ eV. La perturbation électrique est alors dix fois plus faible que l'énergie de liaison du niveau $n = 2$, ce qui explique l'accord plus satisfaisant entre les déplacements mesurés et ceux prévus pour la raie 2P.

Dans les champs plus faibles ($E < 10$ kV/cm) où la théorie des perturbations s'applique, les déplacements observés expérimentalement sont faibles (de l'ordre de 1 Å) et une comparaison quantitative avec la théorie n'est guère possible.

Néanmoins, cette théorie permet de prévoir le sens des déplacements observés et, en particulier, on vérifie que la raie 3D se déplace effectivement vers les grandes énergies. On vérifie également, dans le cas des raies 2P et 3P, la dépendance quadratique du déplacement de ces raies en fonction du champ appliqué, en accord avec les prévisions de la théorie de Haken [31]. (Voir figure VI.29).

Dans leur calcul théorique sur le profil de l'absorption en présence d'un champ électrique, Duke [19] et Ralph [20] ont montré que dans les champs intenses (où les excitons sont partiellement ionisés), les raies se déplacent vers les grandes énergies en fonction du champ. Ce déplacement des raies vers les grandes énergies n'a pas pu être établi avec certitude dans la série jaune. On remarque cependant,

que dans les champs plus élevés (E ≃ 20 kV/cm), la raie 2P se déplace moins que ne le prévoit la loi de déplacement quadratique. Ce fait donne une indication en faveur de l'hypothèse de Duke et Ralph. (figure VI.29).

2. DECOMPOSITION STARK DES NIVEAUX nP

Un effet Stark sur le niveau n = 3, se traduisant par une décomposition de ce niveau trois fois dégénéré, est observé en présence du champ appliqué (figures VI.30-31-32). Cette décomposition Stark du niveau 3P se traduit dans les spectres d'électroabsorption par l'apparition d'une structure additionnelle, à côté de la structure principale associée à la raie n = 3. Un effet analogue est observé dans le cas de la raie 4P.

L'écartement du doublet Stark varie en fonction du champ appliqué, mais il n'est guère possible, à cause de l'imprécision des mesures relatives à la position des raies, de préciser la loi de déplacement en fonction du champ.

Cette décomposition des niveaux nP (trois fois dégénérés) s'explique à partir de la théorie des perturbations. En effet, l'application d'un champ électrique suivant la direction Oz (par exemple) établit dans le cristal une direction de symétrie privilégiée. Il en résulte que l'hybridation des orbitables nP_z avec les fonctions d'onde voisines est importante. Ainsi, les éléments de matrice où intervient la fonction nP_z sont plus grands que ceux calculés avec les fonctions nP_x ou nP_y. Dans le cas où $\vec{E}$ // Oz, on devra alors observer un doublet résultant de la décomposition du niveau nP en deux sous-niveaux : nP_z et nP_x, nP_y.

Lorsque n = 3 par exemple, on a :

$$\langle 3P_z|z|3S\rangle = 7{,}2\ a_o$$
$$\langle 3P_x|z|3D_{xz}\rangle = \langle 3P_y|z|3D_{yz}\rangle = 4{,}5\ a_o \qquad \text{VI.9}$$

Il en résulte des déplacements différents pour les niveaux $3P_z$ et $3P_x$, $3P_y$; ainsi, dans un champ E = 5 kV/cm, on a :

$$\Delta\mathcal{E}_{3P_z} \simeq + 6.10^3\ e^2a_o^2E^2$$

$$\Delta\mathcal{E}_{3P_x} \simeq - 2,3.10^4\ e^2a_o^2E^2 \qquad \text{V.10}$$

$$\text{et}\quad \mathcal{E}_{3P_z} - \mathcal{E}_{3P_x} \simeq 3.10^4\ e^2a_o^2E^2$$

d'où $$|\mathcal{E}_{3P_z} - \mathcal{E}_{3P_x}| \simeq 0,70.10^{-2}\ \text{eV} = 50\ \text{cm}^{-1} \qquad \text{V.11}$$

La valeur calculée de la décomposition Stark du niveau 3P est environ cinq fois plus grande que la valeur mesurée expérimentalement. Néanmoins, le calcul précédent rend compte, à l'ordre de grandeur près, de l'effet Stark sur les raies principales nP de la série jaune.

3. VARIATION DE L'INTENSITE DES RAIES. ELARGISSEMENT DES RAIES

Les mesures d'intensité d'oscillateur des raies de la série jaune ont permis de montrer que les raies principales nP diminuent d'intensité, ceci au profit des raies de structure fine qui apparaissent et se renforcent dans le champ. Cette variation de l'intensité des raies s'explique par l'hybridation entre les différents états excitoniques. La théorie des perturbations (voir chapitres II et III) montre que l'intensité des raies de structure fine augmente avec le champ suivant une loi quadratique : $f/f_o = \gamma E^2$, au détriment des raies principales qui diminuent d'intensité suivant la loi : $f/f_o \simeq 1-\gamma E^2$.

La dépendance quadratique de cet effet a pu être vérifiée approximativement (figures VI.27-28). Une étude plus approfondie n'est guère possible à cause de l'imprécision sur le fond continu d'absorption auquel se superposent les raies d'absorption. D'autre part, les raies de structure fine 3S, 4S et 3D diminuent d'intensité à partir d'une certaine valeur du champ, variable d'une raie à l'autre. Cette décroissance de l'intensité des raies de structure fine n'est pas expliquée par la théorie des perturbations. Elle résulte du fait d'une ionisation partielle des excitons dans un champ suffisamment

élevé, se traduisant par un avancement progressif du fond continu qui vient empiéter sur les raies.

Avant leur disparition (ionisation totale), les raies s'élargissent sous l'action du champ. Cet élargissement est bien visible dans le cas de la raie 2P (figures VI.21-26). La largeur $\Delta\nu$ de la raie 2P à champ nul est égale à 30 cm^{-1}; dans un champ électrique de 16 kV/cm, on mesure une largeur de 40 cm^{-1} environ.

Sennett [39] a montré que l'élargissement des raies sous l'action du champ résulte de la destruction des excitons en paires ionisées. Une comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique très simplifié de Sennett n'est pas possible, car ce modèle prévoit un élargissement environ dix fois plus grand.

Duke [19] et Ralph [20], par contre, ont calculé le profil des raies d'absorption en présence d'un champ, mais ces calculs, basés sur la résolution directe de l'équation de Schrödinger, n'ont malheureusement pas été étendus au cas des excitons de deuxième classe et, en outre, ils ne tiennent pas compte de l'interaction exciton-phonon.

4. IONISATION DES EXCITONS. DEPLACEMENT DU FOND CONTINU

En présence d'un champ électrique, le fond continu d'absorption se déplace vers les petites énergies et vient empiéter sur les raies supérieures de la série excitonique. La théorie des perturbations développée par Haken ne rend pas compte de ce phénomène. La première tentative de calcul relative au comportement des excitons dans les champs intenses a été récemment entreprise par Duke, Ralph, Redfield et Dow [32]. En particulier, Duke [19] et Ralph [20] prévoient, mais dans le cas des spectres excitoniques de première classe, des effets analogues à ceux observés dans la série jaune (spectre de deuxième classe). Qualitativement, ce déplacement du fond continu peut s'expliquer par un effet Franz-Keldysh sur le bord d'absorption, ainsi que par une ionisation progressive des niveaux excitoniques sous l'action du champ. Ce bord d'absorption continu se compose d'ailleurs d'un fond continu

vrai et d'un fond continu dû au recouvrement des raies pour n grand. C'est probablement ce deuxième fond continu qui se déplace et qui est fortement perturbé par le champ. Or, le bord d'absorption jaune résulte d'une transition de deuxième classe (faiblement défendue) définie par $K \propto (\hbar\omega - \mathcal{E}_g)^{3/2}$ et ne présente pas de singularité infinie dans sa dérivée pour $\omega = \omega_g$. De ce fait, un effet du champ sur ce bord d'absorption ou effet Franz-Keldysh, sera difficilement résolu par rapport au continuum d'absorption. Un tel effet Franz-Keldysh n'est d'ailleurs pas nettement observé dans le spectre d'électro-absorption de la série jaune, où les effets du champ sur l'exciton sont prédominants. La théorie seule de l'effet Franz-Keldysh sur les transitions bande à bande ne permet pas d'expliquer le comportement de l'absorption continue en présence du champ, car elle ne tient pas compte de l'interaction coulombienne, c'est-à-dire des excitons.

Dow et Redfield [32] ont précisément étudié le profil de l'absorption continue pour $\omega < \omega_g$ dans les champs intenses et en présence d'excitons. Mais ces calculs ont été effectués pour des transitions excitoniques directes et permises (spectre de première classe). Il serait souhaitable d'étendre cette théorie au cas de transitions de deuxième classe (faiblement défendues) afin de permettre une analyse quantitative du profil continu jaune en présence du champ électrique.

5. POLARISATION DES RAIES DE LA SERIE JAUNE

Les études précédentes en lumière polarisée ont mis en évidence une très forte polarisation des raies de structure fine de la série jaune qui apparaissent sous l'action d'un champ électrique.

A champ nul, ces raies de structure fine nS et nD sont interdites dans l'approximation dipolaire électrique, mais permises dans l'approximation quadrupolaire électrique ou dipolaire magnétique. Etant donné leur faible intensité dans ces approximations (environ 10^{-6} fois moins intenses que les dipoles électriques de première classe), ces raies ne sont pas observées en l'absence de champ.

Sous l'action d'un champ électrique, il y a hybridation des différents niveaux excitoniques dont la dégénérescence est déjà levée par un facteur indépendant du champ [31]. Cette hybridation lève partiellement l'interdiction de transitions dipolaires électriques vers ces niveaux. Il y a donc apparition, dans le spectre perturbé, de raies nouvelles dites de structure fine qui acquièrent dans le champ un caractère partiel de dipole électrique. Cette interprétation suggérée par Nikitine [3] et Haken [31] rejoint, sous une autre formulation, le mécanisme "d'ignition" des raies donné par Cherepanov [54] et Moskalenko [55] et basé sur une analyse de la théorie des groupes. Ces auteurs ont, en plus, calculé les règles de sélection des transitions quadrupolaires électriques (Γ_{25}^+ et Γ_{12}^+) et dipolaires magnétiques (Γ_{15}^+) en présence du champ.

Par conséquent, l'étude de la polarisation des raies de structure fine, en présence d'un champ électrique, devrait permettre de préciser la nature des transitions optiques vers les niveaux excitoniques nS et nD de la série jaune.

On remarque, en analysant les tableaux VI.2 et VI.5 que les raies de structure fine nS ($n > 2$) de la série jaune ont le même schéma de polarisation que la raie 1S quadrupolaire jaune étudiée ci-dessus. En outre, la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux indique que ce schéma de polarisation résulte précisément d'une transition quadrupolaire électrique pure Γ_{25}^+. Les raies nS de la série jaune peuvent donc être attribuées à des transitions quadrupolaires du type A ($\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{25}^+$). Ce résultat est en accord avec l'attribution de la série jaune à une transition entre la bande de valence Γ_7^+ et la bande de conduction Γ_6^+ d'après Elliott. En effet, dans cette hypothèse, la symétrie globale des niveaux excitoniques nS est :

$$\Gamma_7^+ \cdot \Gamma_6^+ \cdot \Gamma_1^+ = \Gamma_{25}^+ + \Gamma_2^+ \qquad \text{VI.12}$$

et seule une transition orthoexcitonique Γ_{25}^+ vers le niveau nS est alors permise. La transition paraexcitonique Γ_2^+ d'intensité trop faible n'est d'ailleurs pas observée.

Directions du champ $\vec{E}$ et de propagation de la lumière	Intensité du champ E	Polarisations $\vec{\varepsilon}$	Γ_{25}^{+}	Γ_{12}^{+}	Γ_{15}^{+}	Γ_{1}^{+}	Γ_{15}^{-}	Observations raies nS	Observations raies nD
$\vec{E} \parallel 001$ $\vec{q} \parallel 1\bar{1}0$	0	$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	|	0	|		▮	0	0
		$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	0	|	|		▮	0	0
	E	$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	0 |	▮ 0	0 |	▮	▮ |	0	▮
		$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	0 ▮	0 |	| ▮	0	0 ▮	▮	▮
$\vec{E} \parallel 1\bar{1}0$ $\vec{q} \parallel 1\bar{1}0$	0	$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	0	|	|		▮	0	0
		$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	|	0	|		▮	0	0
	E	$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	▮ 0 0	▮ |	0 0 |	▮	▮ 0 |	▮	▮
		$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	0 | ▮	0 0	| ▮ 0	0	0 ▮ 0	▮	▮
$\vec{E} \parallel 111$ $\vec{q} \parallel 1\bar{1}0$	0	$\vec{\varepsilon} \parallel 111$	|	|	|		▮	0	0
		$\vec{\varepsilon} \parallel 11\bar{2}$	|	|	|		▮	0	0
	E	$\vec{\varepsilon} \parallel 111$	▮ |	|	0 |	▮	▮ |	▮	▮
		$\vec{\varepsilon} \parallel 11\bar{2}$	0 ▮	▮	| ▮	0	0 ▮	|	▮

Tableau VI.5

Règles de sélection des transitions quadrupolaires électriques (Γ_{25}^{+} et Γ_{12}^{+}) et dipolaire magnétique (Γ_{15}^{+}), d'après Cherepanov et Moskalenko.
Polarisation des raies de structure fine nS et nD de la série jaune de Cu_2O.

Ce résultat sur la polarisation des raies nS de la série jaune confirme donc partiellement le schéma des bandes proposé par Elliott, mais ne permet de conclure définitivement; car une telle transition orthoexcitonique peut également résulter d'une transition entre les bandes Γ_8^+ et Γ_6^+ :

$$\Gamma_8^+ \cdot \Gamma_6^+ \cdot \Gamma_1^+ = \Gamma_{25}^+ + \Gamma_{12}^+ + \Gamma_{15}^+ \qquad \text{VI.13}$$

Néanmoins, dans cette hypothèse, le schéma de polarisation des raies nS pourrait être différent de celui observé, car les transitions quadrupolaire $B(\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{12}^+)$ et dipolaire magnétique $C(\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{15}^+)$ sont d'intensité comparable à la transition quadrupolaire $A(\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_{25}^+)$.

Le schéma de polarisation des raies de structure fine nD est plus complexe; ces raies ne sont que partiellement polarisées dans le champ. La comparaison des résultats expérimentaux avec les règles de sélection calculées par Cherepanov et Moskalenko (voir tableau VI.5) indique cependant que la transition vers le niveau excité nD ne résulte d'aucune des transitions A, B et C considérées séparément. Il ne s'agit donc ni d'un quadrupole électrique pur (Γ_{25}^+ ou Γ_{12}^+), ni d'un dipole magnétique pur (Γ_{15}^+). Cette transition nD résulte en fait d'un mélange entre les différents types de transitions. En effet, la considération de la symétrie de l'état excitonique nD :

$$\Gamma_7^+ \cdot \Gamma_6^+ \cdot (\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{25}^+) = \Gamma_1^+ + 3\Gamma_{15}^+ + 2\Gamma_{25}^+ + 2\Gamma_{12}^+ \qquad \text{VI.14}$$

indique que quatre types de transitions vers ce niveau sont possibles. Chacune de ces transitions (Γ_1^+ , Γ_{12}^+ , Γ_{25}^+ et Γ_{15}^+) est susceptible d'ignition en présence d'un champ électrique. Néanmoins, la transition Γ_1^+ d'ordre plus élevé que les transitions quadrupolaire Γ_{25}^+ et Γ_{12}^+ et dipolaire magnétique Γ_{15}^+ est probablement beaucoup plus faible, et n'intervient donc pas dans l'intensité totale de la transition optique vers le niveau nD. Etant donné le nombre de transitions mises en jeu, seul un calcul exact de l'intensité des différentes transitions

(Γ_1^+ , Γ_{25}^+ , Γ_{12}^+ et Γ_{15}^+) permettrait de préciser le mélange respectif intervenant dans l'intensité finale des raies nD.

Les raies principales nP de la série, attribuées à des transitions dipolaires électriques Γ_{15}^-, ne sont pratiquement pas polarisées en présence du champ. Néanmoins, la structure additionnelle observée dans la raie 3P est fortement polarisée. Cette structure additionnelle résulte probablement d'un effet Stark du niveau n = 3 et s'explique par la décomposition du niveau Γ_{15}^- d'après le tableau VI.5. Cette décomposition des niveaux nP entraîne une anisotropie des transitions dipolaires électriques Γ_{15}^- vers ces sous-niveaux et explique le schéma de polarisation observé pour la structure additionnelle. Néanmoins, on ne comprend pas pourquoi la structure principale associée à la raie 3P n'est pas plus fortement polarisée. Ce fait mérite d'être éclairci.

6. ANALYSE DES SIGNAUX DIFFERENTIELS D'ELECTROABSORPTION

De nombreux et intenses signaux différentiels sont observés dans la série jaune perturbée en utilisant une méthode de détection différentielle.

La connaissance préalable des propriétés des excitons de la série jaune, grâce aux travaux antérieurs réalisés à l'aide d'une méthode de détection conventionnelle, a permis d'identifier les différentes structures observées dans les spectres d'électrotransmission. Ces structures différentielles correspondent aux différentes raies excitoniques de la série jaune. Les signaux négatifs correspondent à l'apparition des raies de structure fine (absorption croissante); les signaux positifs eux correspondent aux raies principales nP (absorption décroissante).

Dans ces spectres différentiels, les structures associées aux raies de stucture fine (3S, 4S, 3D et 5S) reproduisent le profil exact des raies, car elles apparaissent par rapport au fond continu. Le profil des raies de structure fine pour n > 3 peut être difficilement analysé, du fait du recouvrement prononcé des raies dans la partie supérieure du spectre. La raie 3S, par contre, est bien séparée par rapport aux

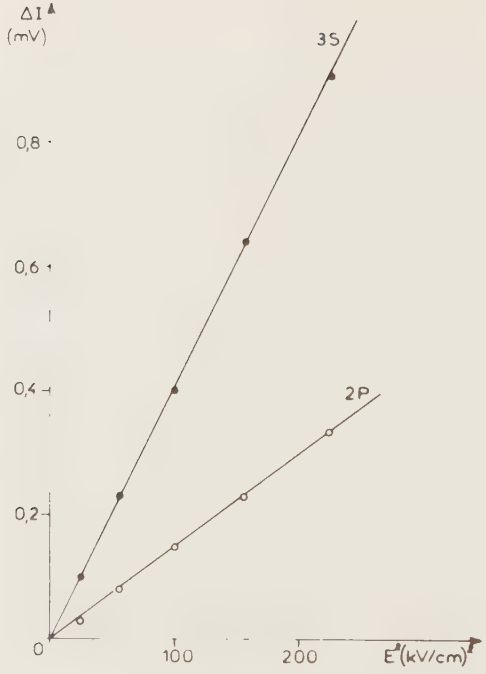


Figure VI.35 - Dépendance quadratiqu des signaux différent associés aux raies 2P 3S de la série jaune.

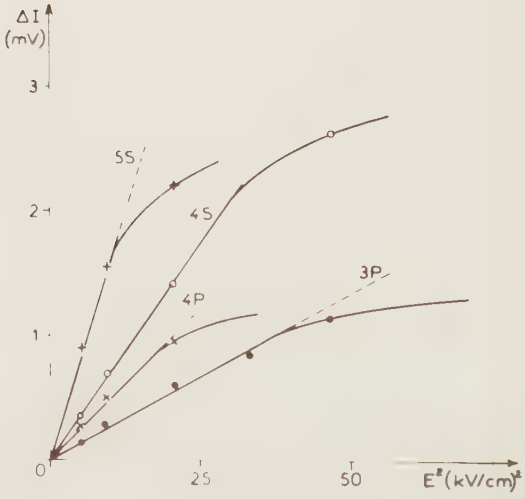


Figure VI.36 - Dépendance quadratique des signaux différentiels associés aux raies 3P, 4P, 4S et 5S.

raies principales 2P et 3P qui l'entourent,et son profil n'est pratiquement pas perturbé par les raies voisines dans les champs faibles (figures VI.33-34). Les mesures expérimentales indiquent que la raie 3S est une raie lorentzienne dissymétrique, avec un facteur de dissymétrie $\delta = 0,23$, identique à celui de la raie 3P. Cette raie 3S se déplace vers les petites énergies et s'élargit progressivement sous l'action du champ appliqué (figure VI.33). Les hauteurs ΔI des raies de structure fine 3S, 4S et 5S augmentent avec le champ suivant une loi quadratique (figures VI.35-36).

L'analyse des structures différentielles associées aux raies principales nP est plus complexe. Ces structures résultent, soit d'un déplacement, soit d'un élargissement des raies (ou les deux ensemble). La connaissance du profil exact des raies principales nP (raies lorentziennes dissymétriques) en l'absence de champ, permet de prévoir le profil des structures différentielles résultant d'un déplacement ou d'un élargissement de la raie (figures III.7-8).

La comparaison de ces profils différentiels, calculés avec l'allure des signaux expérimentalement observés, montre que :

- Dans les champs faibles, les structures associées aux raies principales 2P, 3P, 4P, etc. résultent d'un déplacement seul des raies principales. La hauteur des signaux positifs augmente avec le champ suivant une loi quadratique (figures VI.35-36). La largeur des structures d'électrotransmission (c'est-à-dire la distance entre les passages à zéro de ΔI) ne varie pratiquement pas avec le champ (figures VI.30-31-33).

- Dans les champs plus intenses, les structures nP résultent d'un élargissement ainsi que d'un déplacement des raies principales. On observe, dans les champs élevés, un élargissement appréciable des structures différentielles ainsi qu'une diminution de leurs amplitudes. Ces différents effets ainsi qu'un recouvrement prononcé des structures voisines entraînent un étalement du spectre différentiel (figure VI.32).

La dépendance quadratique des signaux différentiels en fonction du champ (figures VI.35-36) apporte une confirmation supplémentaire de l'effet quadratique du champ sur les excitons de la série jaune de Cu_2O. Ces différents résultats soulignent l'importance des excitons dans les spectres d'électroabsorption.

C. EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LA RAIE 1S DE LA SERIE VERTE ET LA RAIE 2S DE LA SERIE JAUNE

Nous avons observé à 4,2°K, au delà de la raie 2P de la série jaune, du côté des petites énergies, deux raies nouvelles situées respectivement à (voir figure VI.49) [92] :

$$\lambda^{v}_{1S} = 5830 \text{ Å} \quad (17153 \text{ cm}^{-1})$$

$$\lambda^{j}_{2S} = 5800 \text{ Å} \quad (17242 \text{ cm}^{-1})$$

La raie λ^{j}_{2S} n'est pas observée dans le spectre d'absorption en absence de champ électrique. Elle apparaît dans le spectre sous l'action d'un champ électrique relativement intense (E ≃ 20 à 30 kV/cm) [92].

La raie λ^{v}_{1S}, par contre, est déjà observée à champ nul. Toutes deux ne sont observables qu'avec des échantillons épais (150 à 400 μ); elles sont peu intenses et pratiquement noyées dans l'absorption continue rouge et dans la queue de la raie 2P jaune.

La raie λ^{j}_{2S}, qui apparaît sous l'action du champ, a été considérée comme étant une raie de structure fine de la série jaune [92] [93]. En outre, la position spectrale (17242 cm^{-1}) de cette raie λ^{j}_{2S} est voisine de celle calculée par Makarov (17248 cm^{-1}) à partir de la théorie des perturbations en se basant sur le fait que le potentiel d'interaction électron-trou n'est pas exactement coulombien [94].

Pour ces différentes raisons, la raie $\lambda^{j}_{2S} = 5800$ Å a été attribuée à la raie de structure fine 2S du niveau n = 2 de la série jaune.

On a également suggéré [92] que la raie $\lambda^{v}_{1S} = 5830$ Å pourrait correspondre au terme n = 1 de la série verte.

En effet, si l'on tient compte de la correction de Haken [2] sur la constante diélectrique ε et d'une variation de la masse effective réduite, qui pourraient être plus petites sur les orbites de petits rayons, on trouve que la raie expérimentale λ^{v}_{1S} est encadrée par les deux valeurs théoriques calculées à partir de la formule hydrogénoïde de la série verte [92] (voir figure VI.50). Par analogie avec la raie 1S

quadrupolaire de la série jaune de Cu_2O, la raie 1S de la série verte pourrait avoir des propriétés analogues. Or, on sait que la raie 1S jaune est anisotrope (dichroïque) à champ nul, du fait précisément de sa nature quadrupolaire électrique Γ_{25}^{+}. Un tel dichroïsme n'a pas été observé pour la raie 1S verte. Mais, si l'on remarque que cette raie est mal résolue par rapport au fond continu, l'observation précédente ne permet pas de conclure quant à l'origine possible de la raie λ_{1S}^{v}.

Afin de confirmer définitivement les attributions des raies λ_{2S}^{j} et λ_{1S}^{v} suggérées ci-dessus, nous avons étudié les effets du champ électrique sur ces raies en utilisant des monocristaux orientés et de la lumière polarisée.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

La polarisation des raies λ_{2S}^{j} et λ_{1S}^{v}, en présence d'un champ électrique, est étudiée à l'aide d'une méthode différentielle qui présente l'avantage de résoudre ces raies par rapport au fond continu d'absorption sous-jacent [95]. Les résultats de ces mesures d'électrotransmission sont représentés sur les figures VI.51-56 pour différentes géométries et pour des valeurs de l'intensité du champ électrique $\vec{E}$ variant de 20 à 50 kV/cm.

Sous l'action d'un champ électrique E = 20 kV/cm, une structure nouvelle centrée à 5800 Å environ apparaît dans le spectre d'électrotransmission de la série jaune (figures VI.51-53). Cette structure correspond à la raie 2S de structure fine du niveau n = 2. Cette raie 2S se manifeste dans le spectre différentiel par une structure dissymétrique formée d'un pic négatif intense et d'un pic positif moins intense. Dans ces figures, on identifie d'autres structures associées respectivement aux raies 2P et 3S de la série jaune perturbée.

Pour observer cette structure 2S, un monocristal d'environ 200 µ d'épaisseur a été utilisé. Etant donné la faible épaisseur de l'échantillon et l'intensité du champ

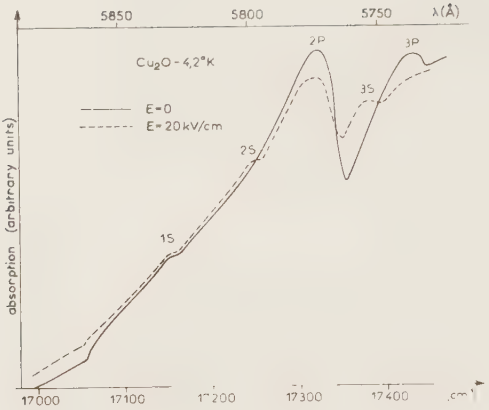


Figure VI.49 - Spectres d'absorption au voisinage de la raie 2P de la série jaune.

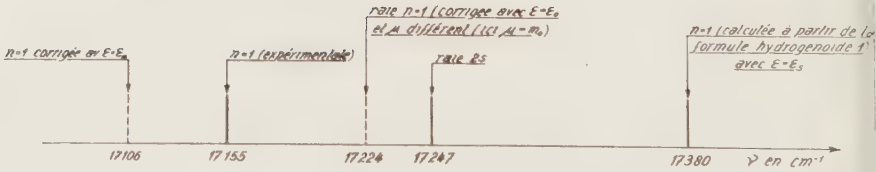


Figure VI.50 - Diverses positions de la raie n = 1 de la série verte.

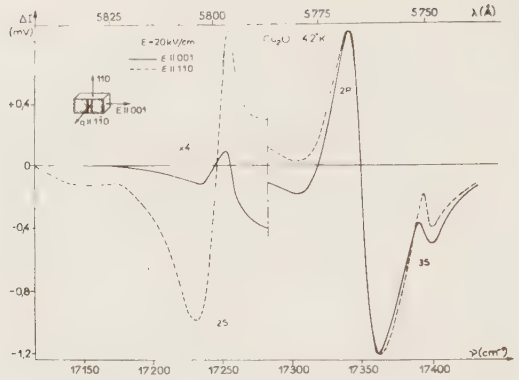


Figure VI.51 - Polarisation de la raie de structure fine 2S de la série jaune.

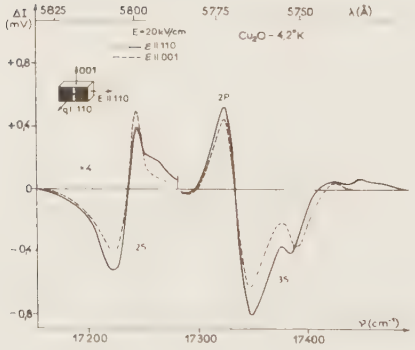


Figure VI.52 - Polarisation de la raie de structure fine 2S de la série jaune.

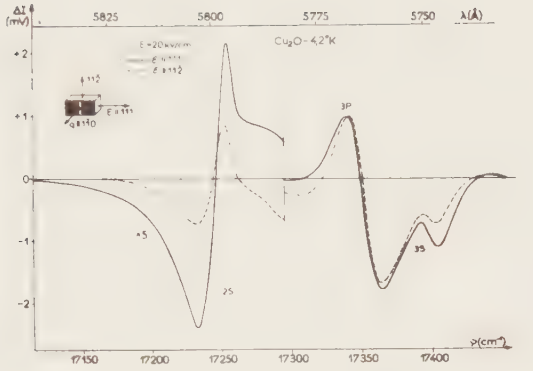


Figure VI.53 - Polarisation de la raie de structure fine 2S de la série jaune.

Figure VI.54 - Polarisation de la raie 1S de la série verte.

appliqué, aucune structure prononcée et correspondant à la raie λ^{V}_{1S} n'a été observée. Différentes géométries ont été étudiées en appliquant le champ électrique respectivement suivant les trois axes principaux du cube. Les observations suivantes sont faites (voir figures VI.51-53) :

- la raie principale 2P n'est pratiquement pas polarisée dans les trois géométries étudiées;
- les raies 2S et 3S, par contre, sont fortement polarisées en présence du champ.

La comparaison des schémas de polarisation de la raie 2S et des raies de structure fine (3S, 4S, 3D et 5S) étudiées dans la section B de ce chapitre, montre que :

- les raies 2S, 3S, 4S et 5S, ainsi que la raie 1S de la série jaune, ont les mêmes polarisations;
- les polarisations des raies nS et nD sont différentes.

La raie $\lambda^{V}_{1S} = 5830\ \mathring{A} \pm 1\ \mathring{A}$ est déjà observée à champ nul; elle est faiblement résolue par rapport au continuum d'absorption. (figure VI.49).

Afin d'observer, dans les spectres d'électrotransmission, une structure différentielle associée à la raie λ^{V}_{1S}, il a fallu utiliser des monocristaux de cuprite plus épais ($\simeq$ 400 μ) ainsi que des champs électriques plus intenses de l'ordre de 50 kV/cm (voir figures VI.54-56). En plus des structures observées dans les figures précédentes, on remarque l'apparition d'une faible structure 1S, du côté des petites énergies, située à 5830 $\mathring{A}$.

En présence d'un champ électrique, on observe une ignition de la raie λ^{V}_{1S}. Cette ignition a été étudiée pour différentes géométries de l'expérience, et les observations ci-dessous sont faites :

1) $\vec{E}$ // 001 et $\vec{q}$ // $1\bar{1}0$

Une ignition de la raie λ^{V}_{1S} est observée dans les deux cas de polarisation; cependant, cette raie est plus intense dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$// 110 ($\perp\vec{E}$). La structure associée à la raie λ^{V}_{1S} ainsi que la structure 2S se renforcent

et se déplacent vers les petites énergies lorsque le champ croît (figure VI.54). La raie λ^{v}_{1S} est partiellement polarisée, mais la raie 2S, par contre, est presque totalement polarisée dans cette géométrie.

2) $\vec{E}$ // 110 et $\vec{q}$ // $1\bar{1}0$

Dans la figure VI.55, on observe une ignition de la raie λ^{v}_{1S} dans les deux polarisations. La raie λ^{v}_{1S} est encore partiellement polarisée; elle est plus intense dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$// 001 ($1\vec{E}$). La raie 2S, par contre, n'est pas du tout polarisée dans cette géométrie.

3) $\vec{E}$ //111 et $\vec{q}$ // $1\bar{1}0$

On observe une ignition de la raie 2S jaune dans les deux cas de polarisation (figure VI.56). La raie λ^{v}_{1S}, par contre, n'apparaît que dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$// $11\bar{2}$ ($1\vec{E}$); elle est absente pour $\vec{\varepsilon}$// 111 (// $\vec{E}$).

La raie λ^{v}_{1S} est donc totalement polarisée et sa polarisation est différente de celle observée pour la raie 2S qui n'est que partiellement polarisée.

Ces résultats sur la différence des polarisations entre les raies de structure fine de la série jaune et la raie λ^{v}_{1S} sont de nature à permettre une identification de la raie λ^{v}_{1S}.

DISCUSSION ET INTERPRETATION

L'étude expérimentale précédente a montré que les polarisations des raies λ^{v}_{1S} et λ^{j}_{2S} sont différentes. La raie λ^{v}_{1S} a une polarisation bien caractéristique et distincte surtout des polarisations des raies de la série jaune. Ceci est un des arguments en faveur de l'attribution de la raie λ^{v}_{1S} au terme n = 1 de la série verte. On constate que la raie λ^{j}_{2S} a la même polarisation que la raie quadrupolaire 1S jaune (λ^{j}_{1S}) et les autres raies nS de la série jaune. Cette identité des schémas de polarisation des raies nS de la série jaune indique que ces raies sont dues, comme la raie 1S jaune, à des transitions quadrupolaires électriques Γ^{+}_{25} (tableau VI.6).

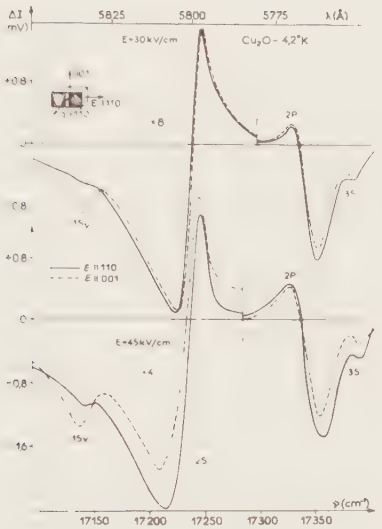


Figure VI.55 - Polarisation de la raie 1S de la série verte.

Figure VI.56 - Polarisation de la raie 1S de la série verte.

La raie λ^{j}_{2S} située à 5800 Å correspond donc à la raie de structure fine 2S de la série jaune de Cu_2O et résulte d'une transition quadrupolaire Γ^{+}_{25}. La raie λ^{v}_{1S}, située à 5830 Å, et dont la polarisation est différente, ne peut être attribuée à une telle transition quadrupolaire électrique Γ^{+}_{25}. En outre, cette raie λ^{v}_{1S} ne peut pas résulter d'une transition entre la bande de valence Γ^{+}_{7} et la bande de conduction Γ^{+}_{6} (transitions de la série jaune). En effet, dans ce cas la symétrie du niveau excité n = 1 serait :

$$\Gamma^{+}_{7} \cdot \Gamma^{+}_{6} \cdot \Gamma^{+}_{1} = \Gamma^{+}_{25} + \Gamma^{+}_{2}$$

et seule une transition orthoexcitonique quadrupolaire Γ^{+}_{25} vers ce niveau serait alors observée (la transition paraexcitonique Γ^{+}_{2} est probablement trop faible pour être décelée dans le spectre d'absorption).

Par contre, si la raie λ^{v}_{1S} résulte d'une transition entre la bande de valence Γ^{+}_{8} et la bande Γ^{+}_{6} de conduction (transitions de la série verte), la symétrie du niveau excité serait :

$$\Gamma^{+}_{8} \cdot \Gamma^{+}_{6} \cdot \Gamma^{+}_{1} = \Gamma^{+}_{25} + \Gamma^{+}_{12} + \Gamma^{+}_{15}$$

On remarque que, dans cette hypothèse, plusieurs types de transitions vers le niveau excité 1S sont possibles, à savoir : les transitions quadrupolaires électriques Γ^{+}_{25} et Γ^{+}_{12} et la transition dipolaire électrique Γ^{+}_{15}. Les transitions quadrupolaire Γ^{+}_{12} et dipolaire magnétique Γ^{+}_{15} peuvent être responsables de la différence des polarisations observées entre la raie λ^{v}_{1S} et les raies nS de la série jaune.

En effet, Cherepanov [53] et Moskalenko [55] ont calculé les règles de sélection des transitions quadrupolaires électriques Γ^{+}_{25} et Γ^{+}_{12} et dipolaire magnétique Γ^{+}_{15} en présence d'un champ électrique. Les résultats de ces calculs, basés sur une analyse de la théorie des groupes, sont indiqués dans le tableau VI.6 et sont susceptibles de fournir une indication quant à la nature de la transition donnant lieu à la raie λ^{v}_{1S}. D'après la théorie, on devrait observer un effet Stark sur les raies dans les différentes géométries étudiées. Puisqu'une

telle décomposition Stark des niveaux excités n'est pas observée expérimentalement, la polarisation observée doit, par conséquent, résulter de la superposition des différentes composantes Stark prévues par la théorie.

La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques du tableau VI.6 indique en fait que la raie 1S verte (λ^{v}_{1S}) ne résulte d'aucune des trois transitions Γ^{+}_{25}, Γ^{+}_{12} et Γ^{+}_{15} considérées isolément. Or, les intensités d'oscillateur des deux transitions quadrupolaires électriques (Γ^{+}_{25} et Γ^{+}_{12}) vers le niveau n = 1 de la série verte sont de l'ordre de 10^{-8} (1)(2)(3)(95).

Nikitine et al. (96) ont évalué l'intensité d'oscillateur de la transition dipolaire magnétique Γ^{+}_{15}, qui est approximativement de 10^{-7}. Cette dernière valeur ne représente qu'un ordre de grandeur et l'on peut considérer (vu l'approximation de cette évaluation) que les trois transitions ont à peu près même intensité d'oscillateur. Par conséquent, les trois types de transitions peuvent intervenir dans l'intensité finale de la transition vers le niveau n = 1 de la série verte ; et le tableau VI.6 indique en fait que la raie λ^{v}_{1S} résulte d'un mélange de quadrupoles électriques et de dipole magnétique. En outre, l'anisotropie totale observée dans la géométrie $\vec{E}$ // 111 et $\vec{q}$ // 1$\bar{1}$0 semble indiquer que la raie 1S de la série verte correspond à un mélange de quadrupole Γ^{+}_{12} et de dipole magnétique Γ^{+}_{15} seulement. En effet, l'absence d'ignition dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 111 ne s'explique que si on néglige la participation de la transition quadrupolaire Γ^{+}_{25} dans cette polarisation.

Cela supposerait que la transition dipolaire électrique (stimulée dans le champ) vers ce niveau excité, serait environ dix fois plus faible dans cette polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 111, que dans les autres géométries étudiées. Mais la théorie ne donne aucune indication quant aux intensités d'oscillateur respectives des transitions stimulées dans le champ (ignition des raies). On ne peut donc préciser le mélange exact entre les trois types de transitions dont résulte la raie λ^{v}_{1S} sans une étude expérimentale plus détaillée, ni un calcul théorique des intensités d'oscillateur des raies.

Géométries de l'expérience		Polarisations $\vec{\varepsilon}$	Γ_{25}^{+}	Γ_{12}^{+}	Γ_{15}^{+}	Résultats observés
$\vec{E} \parallel 001$ $\vec{q} \parallel 1\bar{1}0$	0	$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	|	0		|
		$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	0			
	E	$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	0 |	0 ▮	0	▮
		$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	0 ▮	▮ 0	▮	▮
$\vec{E} \parallel 110$ $\vec{q} \parallel 1\bar{1}0$	0	$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	0	|	|	|
		$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	|	0	|	|
	E	$\vec{\varepsilon} \parallel 110$	▮ 0 0	▮ |	0 0 |	▮
		$\vec{\varepsilon} \parallel 001$	0 | ▮	0 0	▮ | 0	▮
$\vec{E} \parallel 111$ $\vec{q} \parallel 1\bar{1}0$	0	$\vec{\varepsilon} \parallel 111$	|	|	|	|
		$\vec{\varepsilon} \parallel 11\bar{2}$	|	|	|	|
	E	$\vec{\varepsilon} \parallel 111$	▮ |	|	0 |	0
		$\vec{\varepsilon} \parallel 11\bar{2}$	0 ▮	▮	| ▮	▮

Tableau VI.6

Règles de sélection d'après Cherepanov et Moskalenko.
Polarisation de la raie 1S verte

Toutefois, cette étude du comportement de la raie λ^{v}_{1S} sous l'action du champ électrique aura permis de préciser la nature de la transition optique dont résulte cette raie (mélange de quadrupoles électriques et de dipole magnétique).

En outre, les considérations sur la symétrie des niveaux excités indiquent clairement que la raie λ^{v}_{1S} est bien une raie excitonique de la série verte de Cu_2O. Elle correspond au terme n = 1 de cette série et la transition vers ce niveau 1S est interdite dans l'approximation dipolaire électrique en absence de champ électrique. D'autre part, les résultats obtenus sur la polarisation des raies n = 1 de la série jaune et de la série verte permettent d'établir, sans équivoque, la disposition exacte des bandes de valence Γ_7^+ et Γ_8^+ dans le diagramme des bandes d'énergie de Cu_2O. En effet, la nature quadrupolaire électrique et dipolaire magnétique de la raie λ^{v}_{1S} ne peut résulter que d'une transition formée à partir de la bande de valence Γ_8^+, qui est donc la bande de valence inférieure. Ce fait confirme le modèle des bandes proposé par Elliott [1][46] d'après lequel la bande Γ_7^+ est la bande de valence la plus élevée (ou supérieure), mais il est en contradiction avec les conclusions de Dahl.

Par ailleurs, Certier [84], en étudiant l'effet Zeeman de la raie 1S jaune et de la série jaune, arrive à une conclusion identique, en faveur du modèle proposé par Elliott.

D. EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LA SERIE VERTE DE Cu_2O

Dans une étude antérieure des effets d'un champ électrique constant sur la série verte utilisant une méthode de détection conventionnelle, on n'a pas observé l'apparition de raies nouvelles (dites de structure fine) sous l'action du champ appliqué [70]. Les effets du champ, observés par ailleurs dans la série verte, sont analogues à ceux obtenus dans l'étude de la série jaune perturbée, à savoir : diminution de l'intensité des raies principales et avancement du fond continu qui vient recouvrir progressivement les raies supérieures de la série, lorsque le champ croît.(Figure VI.57b).

Or, la théorie des perturbations développée par Haken [31] prévoit également l'apparition de raies nouvelles dans la série verte, par suite de l'hybridation des niveaux excitoniques en présence d'un champ électrique. Le fait que ces raies de structure fine ne sont pas observées dans la série verte résulte probablement du manque de résolution de la méthode conventionnelle utilisée. En effet, l'absorption dans la série verte ($K \simeq 10^3$ cm^{-1}) est environ dix fois plus grande que dans la série jaune ($K \simeq 10^2$ cm^{-1}), et en outre les raies d'excitons sont plus larges (5 fois environ) et plus intenses (facteur de 10 environ). Pour ces différentes raisons, les raies de structure fine de faible intensité qui devraient apparaître dans le spectre en présence du champ sont probablement noyées dans le spectre d'absorption continue ($K \simeq 10^3$ cm^{-1}) et dans les queues des raies principales voisines qui se recouvrent considérablement.

Nous nous sommes donc proposés de reprendre cette étude de la série verte perturbée à l'aide d'une méthode de modulation plus sensible.

Nous avons utilisé une lame mince polycristalline de cuprite d'environ 30 μ d'épaisseur dont le spectre d'absorption à champ nul est représenté sur la figure VI.57a.Un champ électrique alternatif appliqué module l'intensité de lumière transmise par le cristal. Ces variations ΔI de lumière transmise dans la série verte sont représentées sur les figures VI.58 et 59 , pour différentes valeurs du champ électrique. Ces spectres différentiels d'électrotransmission sont à peu près identiques par leur allure, à ceux

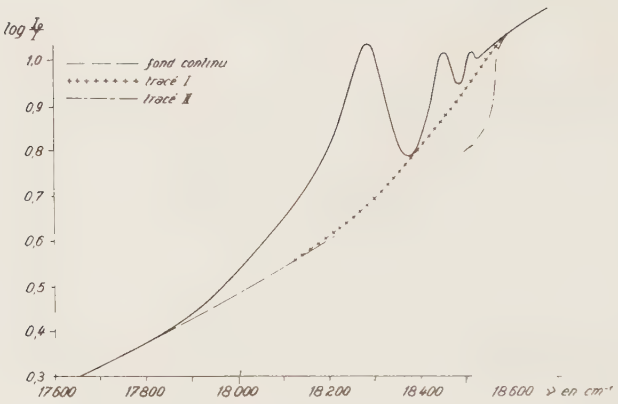


Figure VI.57a - Spectre d'absorption de la série verte de Cu_2O à champ nul [d'après J.B. Grun[48]].

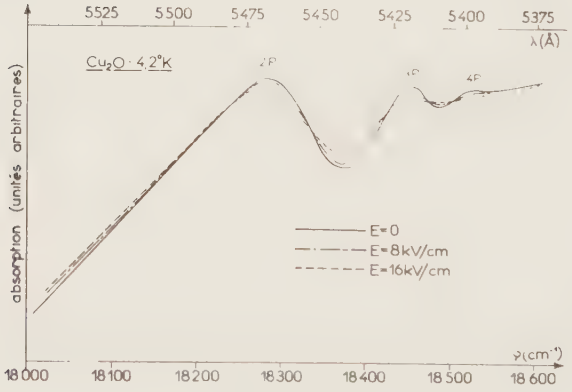


Figure VI.57b - Spectre d'absorption de la série verte perturbée par des champs électriques $\vec{E}$ constants.

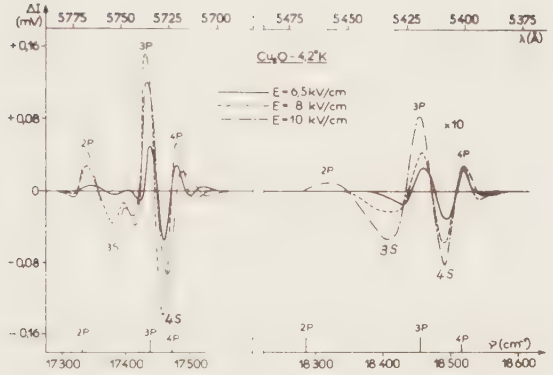


Figure VI.58 - Spectres d'électrotransmission des séries jaune et verte d'un échantillon d'épaisseur 25 μ.

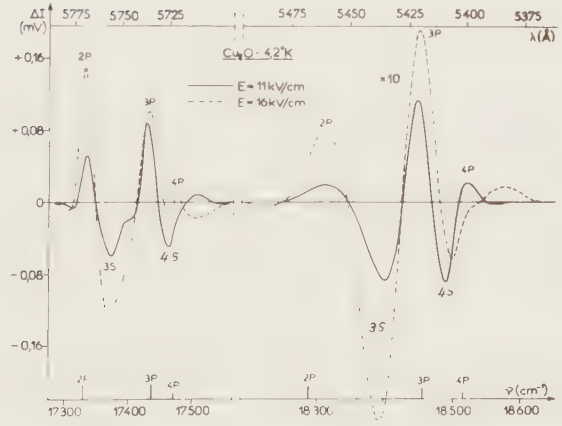


Figure VI.59 - Spectres d'électrotransmission des séries jaune et verte d'un échantillon d'épaisseur 25 μ.

observés dans la série jaune. Néanmoins, à champ électrique égal, les effets du champ sur la série verte sont environ 20 fois plus faibles que dans la série jaune. Ceci s'explique par le fait que les rayons des orbites excitoniques dans la série verte sont plus petits, ce qui nécessite donc l'application de champs électriques un peu plus intenses. Les signaux positifs observés dans les spectres différentiels ΔI correspondent aux raies excitoniques principales nP_J qui se déplacent et s'élargissent sous l'action du champ (absorption décroissante). Les signaux différentiels négatifs et intenses observés dans les champs plus élevés, sont dus principalement à l'apparition de raies nouvelles dans le champ (absorption croissante). Ces raies de structure fine 3S et 4S de la série verte sont moins bien résolues que dans la série jaune, à cause du recouvrement plus prononcé des structures différentielles correspondant aux raies principales nP. En particulier, on n'observe pas de structure correspondant à la raie 3D, cette structure se mélange probablement à la structure associée à la raie 4S, pour participer au signal négatif intense observé. On n'observe pas de dédoublement des raies principales en présence du champ.

Les détails du spectre différentiel de la série verte sont moins nets que dans la série jaune où les raies d'excitons sont plus fines et plus nombreuses. Une analyse détaillée du profil des raies dans le champ n'est guère possible, vu le recouvrement prononcé des différentes raies de la série verte.

Les principaux effets du champ sur les excitons de la série verte sont expliqués qualitativement par la théorie de Haken [31].

Finalement, cette étude de la série verte en présence d'un champ à l'aide d'une méthode de modulation, a permis de mettre en évidence une structure fine de l'exciton analogue à celle observée dans la série jaune de Cu_2O.

E. EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LES SERIES BLEUE ET VIOLETTE DE Cu_2O

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres d'absorption des séries bleue et violette, vue la valeur du coefficient d'absorption $K \simeq 10^5$ cm^{-1}, ne peuvent être étudiés qu'avec des lames très minces (1000 Å) disposées sur supports. Ces supports produisent alors aux basses températures des tensions qui produisent un dédoublement des raies n = 1 de ces deux séries.[82] Nous avons donc préféré les étudier à partir des anomalies de réflexion (rayons restants et manquants) auxquelles ces transitions de première classe donnent lieu dans le spectre de réflexion.[82,98] La figure VI.60 représente le spectre de réflexion normale dans le bleu et le violet, d'échantillons monocristallins de Cu_2O de 1 mm d'épaisseur. La surface de ces monocristaux est finement polie, puis attaquée avec une solution aqueuse d'acide sulfurique (5 %) et d'eau oxygénée (10 %). La qualité de la surface est contrôlée à l'aide d'un microscope réfléchissant Nachet avec un grandissement de 400 . Les spectres de réflexion ainsi obtenus sont aussi bons et contrastés que ceux d'échantillons synthétiques. En outre, à l'aide de monocristaux de cuprite orientés on peut étudier les effets de polarisation des raies bleue et violette en présence du champ.

Les spectres d'électroréflexion $\frac{\Delta R}{R}$ ont été étudiés à 77°K et 4,2°K avec le champ électrique dirigé suivant les axes principaux du cristal. Ces spectres d'électroréflexion pour différents champs appliqués sont représentés sur les figures VI.61-62. Aucun effet de polarisation notable n'a été décelé dans les différentes géométries étudiées. Ce fait indique que les effets observés sur les raies bleueset violettesrésultent comme dans le cas des séries jaune et verte, d'un effet quadratique du champ sur le mouvement relatif de l'exciton. Un effet du champ électrique sur les bandes de valence (Γ_7^+ et Γ_8^+) ou sur la bande de conduction supérieure (Γ_{12}^-) à partir desquelles ces transitions sont formées, se traduirait en fait par une anisotropie des effets observés (déplacement ou dédoublement des bandes).

Dans le spectre d'électroréflexion à 77°K, figure VI.61 on observe deux structures à peu près symétriques centrées respectivement à ν = 20 800 cm^{-1} et ν = 21 800 cm^{-1}. Ces positions d'énergie

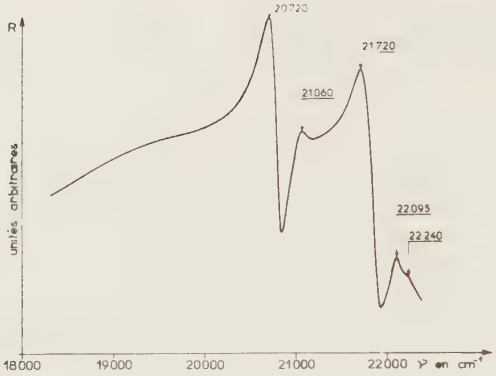


Figure VI.60a - Spectre de réflexion à champ nul des raies bleues et violettes de Cu_2O [d'après A. Daunois et al.[82]].

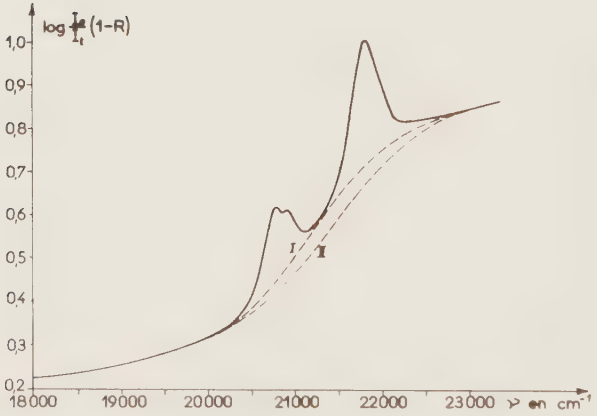


Figure VI.60b - Spectre d'absorption à champ nul d'une lame mince de Cu_2O (1000 Å) : raie bleue et violette [d'après A. Daunois et al.[82]].

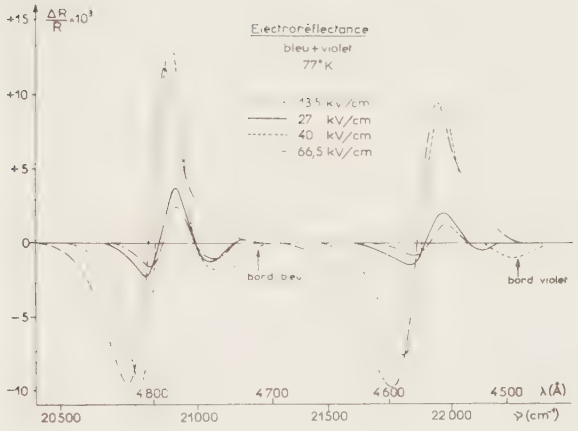


Figure VI.61 - Spectres d'électroréflexion à 77°K des séries bleue et violette de Cu_2O.

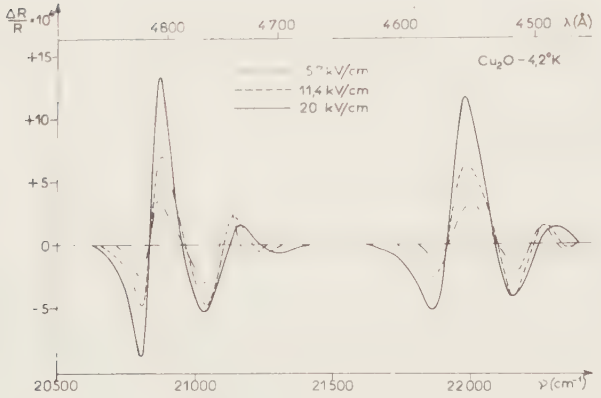


Figure VI.62 - Spectres d'électroréflexion à 4,2°K des séries bleue et violette de Cu_2O.

correspondent aux positions des raies n = 1 de la série bleue et de la série violette. Les structures différentielles observées correspondent par conséquent aux transitions excitoniques de ces deux séries. Aucune structure notable due à un effet Franz-Keldysh n'est décelée aux positions d'énergie de la limite de ces deux séries.

Lorsque le champ électrique croît, ces structures différentielles caractérisées par un pic négatif et un pic positif intenses se renforcent et s'élargissent. Dans les champs faibles $E \simeq 13,5$ kV/cm, on remarque une petite structure supplémentaire du côté des grandes énergies. Cette structure est mieux résolue dans les spectres d'électroabsorption à 4,2°K figure VI.62. Dans les champs $E \simeq 5$ kV/cm, cette deuxième structure est aussi intense que la structure associée à la raie n = 1. Ces structures respectivement centrées à $\nu = 21\ 100\ cm^{-1}$ et $\nu = 22\ 200\ cm^{-1}$ correspondent en fait aux raies n = 2 des séries bleue et violette. Lorsque le champ électrique croît, les structures attribuées aux raies n = 1 s'élargissent et viennent absorber les structures correspondant aux raies n = 2.

L'analyse des résultats expérimentaux est toutefois plus complexe en réflexion. Cependant, la connaissance des profils de réflexion à champ nul permet qualitativement de préciser les effets du champ sur les raies bleue et violette (théorie phénoménologique). Nous avons représenté sur les figures VI.63-64 le profil de la raie n = 1 de la série bleue, ainsi que les courbes différentielles résultant d'un déplacement vers les petites énergies ou d'un élargissement de la raie excitonique.

Dans le cas d'un déplacement seul de la raie vers les petites énergies, la structure d'électroréflexion est caractérisée principalement par un pic négatif intense et deux pics positifs moins intenses. Le maximum négatif est alors situé à la position d'énergie de la raie à champ nul. Par contre, si la raie s'élargit sans se déplacer, le spectre d'électroréflexion résultant est caractérisé par deux structures intenses l'une négative, l'autre positive. Cette structure n'est pas tout à fait symétrique étant donné que le profil initial de la raie elle-même n'est pas symétrique. Les deux pics négatif et positif correspondent approximativement aux positions des maximum et minimum de réflexion à champ nul.

La structure d'électroréflexion expérimentalement observée

correspond sensiblement à ce dernier cas, et l'on peut dire que les effets du champ sur les raies bleue et violette se traduisent principalement par un élargissement des raies de la série, ainsi qu'un faible déplacement vers les petites énergies.

INTERPRETATION

Les effets observés dans la série bleue et la série violette en présence d'un champ électrique présentent une certaine analogie avec les effets du champ sur les séries jaune et verte.

Les raies excitoniques de ces deux séries correspondent à des transitions dipolaires électriques vers des états S (spectre de première classe). Seules les transitions vers les états nS sont observées en l'absence de champ appliqué. En présence d'un champ électrique, la théorie des perturbations de Haken [31] permet d'expliquer qualitativement les principaux effets observés : affaiblissement des raies principales et déplacement des raies vers les petites énergies. Cependant, en présence du champ électrique, on n'observe pas l'apparition de raies de structure fine entre les raies principales. Ceci est probablement dû à la largeur très grande des raies qui entraîne un recouvrement prononcé des différentes structures associées aux raies principales. Ces résultats sont également en accord qualitatif avec les calculs de Duke [19] et Ralph [20] sur le profil des raies excitoniques de première classe en présence d'un champ électrique.

Ces auteurs indiquent néanmoins des intensités du champ électrique différentes pour ioniser totalement les excitons n = 1 et n = 2.

D'après Duke, des champs réduits f = 0,30 (E = 120 kV/cm) et f = 0,10 (E = 40 kV/cm) sont suffisants pour faire disparaître les raies n = 1 et n = 2 respectivement; selon Ralph des champs électriques plus intenses f = 1,0 (E = 400 kV/cm) et f = 0,20 (E = 80 kV/cm) sont nécessaires.

En effet, dans les séries bleue et violette, $\varepsilon = 7,5$ et $\mu = 0,25\ m_o$ ce qui donne un champ réduit critique de :

$$f = 2,6 \times 10^{-6}\ E(V/cm)$$

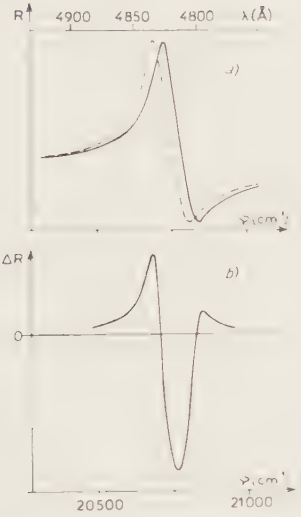
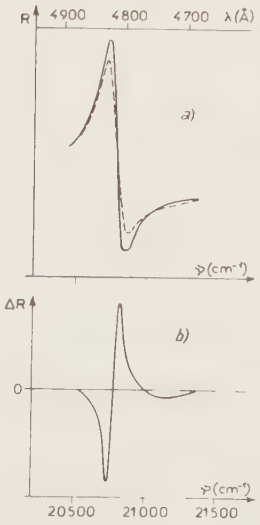


Figure VI.63 - Courbe différentielle d'électroréflexion résultant d'un déplacement de la raie bleue n = 1 vers les petites énergies.

Figure VI.64 - Courbe différentielle d'électroréflexion résultant d'un élargissement de la raie bleue de Cu_2O.



d'où

$E = 40$ kV/cm pour $f = 0{,}10$

$E = 400$ kV/cm pour $f = 1$

On remarque en effet que les raies n = 2 des deux séries disparaissent pour un champ de l'ordre de 40 kV/cm, mais cette disparition de la raie est due en partie au recouvrement de la raie n = 1 qui s'élargit et vient empiéter sur la raie n = 2. Il est donc difficile de connaître le champ critique exact nécessaire à l'ionisation de la raie n = 2. La raie n = 1 par contre est toujours présente et très intense dans les champs maximums d'environ 70 kV/cm que l'on a pu appliquer. En fait,une ionisation totale de cette raie n'est prévue que pour E > 100 kV/cm. Néanmoins, ces indications expérimentales sur l'ordre de grandeur des champs d'ionisation sont plutôt en faveur des valeurs théoriques calculées par Ralph.

Une analyse qualitative des structures d'électroréflexion à l'aide d'une théorie phénoménologique, - basée sur la connaissance du profil des raies à champ nul - a permis de montrer que les raies bleue et violette s'élargissent et se déplacent légèrement vers les petites énergies sous l'action du champ électrique.

Une étude plus détaillée , ainsi qu'une comparaison quantitative avec les calculs théoriques sur le profil des raies en présence du champ, nécessiterait une exploitation des résultats expérimentaux par une analyse Kramers-Kronig.

CHAPITRE VII

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LES SPECTRES EXCITONIQUES DE CuCl

Les propriétés optiques du chlorure cuivreux ont été étudiées par Nikitine, Reiss [97], Ringeissen [98] et Cardona [99].

Le spectre d'absorption de CuCl qui est un composé I-VII cristallisant dans la structure blende se compose de raies fines et diffuses (figure VII.1). On a suggéré de classer les raies observées en une série fine et une série diffuse séparées à cause du couplage spin-orbite. Les raies de ces deux séries sont attribuées à des transitions excitoniques de première classe vers des états S [97][98].

Les raies excitoniques sont accompagnées de satellites de vibration, ce qui explique la structure vibratoire observée dans le fond continu d'absorption (figure VII.1) [100].

Le chlorure cuivreux appartient au groupe ponctuel T_d et est caractérisé par l'absence de centre de symétrie. La structure de bandes de CuCl a été calculée par Song [101] qui a montré que les bandes de valence supérieures sont fortement hybridées, du fait de l'interaction importante des orbitales 3d du Cu^+ et 3p de Cl^- au centre de la zone de Brillouin.

Etant donné l'absence de centre d'inversion, on doit s'attendre à observer dans CuCl, un effet électrooptique linéaire, en plus d'un effet quadratique du champ sur les excitons, analogue à celui observé dans Cu_2O.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les effets d'un champ électrique sur les raies d'excitons de CuCl ont été étudiés, d'une part en absorption en utilisant une méthode de détection classique, d'autre part en réflexion à l'aide d'une méthode de modulation. Nous avons utilisé, soit des couches minces recristallisées [102] (spectre d'absorption), soit des monocristaux orientés préparés par transport en phase vapeur ou par fusion de zone (spectre de réflexion). Ces différentes études ont permis

de mettre en évidence un effet électrooptique linéaire ainsi qu'un effet électrooptique quadratique sur les excitons.

a) Effet d'un champ constant sur les excitons de CuCl

La figure VII.2 montre l'influence d'un champ électrique constant sur le spectre d'absorption de CuCl (spectre de première classe) à la température de 4,2°K.

Lorsque le champ électrique croît de 0 à 53 kV/cm, on remarque que les raies supérieures du spectre diminuent progressivement en intensité. Les raies de plus grandes énergies donc de plus grandes orbites, sont affectées en premier [102].

Parallèlement, le fond continu augmente et le bord d'absorption se déplace vers les petites énergies et vient empiéter sur le spectre de raies.

En présence du champ, la raie faible située dans le pied de la raie principale $\lambda_2(f)$ et déjà observée à champ nul, se renforce lorsque le champ croît. Cette raie faible augmente en intensité, tandis que la raie principale $\lambda_2(f)$ = 3683 Å diminue en intensité sous l'action du champ croissant.

Cette raie faible, située à 3676 Å, peut être attribuée à une raie de structure fine 2P du niveau n = 2. D'autres raies de structure fine et, en particulier, une structure fine du niveau n = 3, ne sont pas observées dans le spectre d'absorption perturbé. Ceci est probablement dû à la largeur des raies d'exciton. En effet, la séparation entre les raies 2P et 2S est d'environ 50 cm^{-1}. Si cette séparation est proportionnelle à $1/n^3$, comme c'est approximativement le cas de la structure fine de la cuprite, la séparation du niveau n = 3 serait de l'ordre de 15 cm^{-1} (ou 2 Å). Or, cette séparation est très petite et de l'ordre de la largeur de la raie 3S elle-même (3663 Å).

On remarque également que la raie λ = 3652 Å varie peu sous l'action du champ appliqué. Il est donc peu probable qu'elle corresponde à un état excitonique n $\geq$ 2 de la série fine ou de la série diffuse. Ringeissen et al. ont montré récemment que la raie 3652 Å est en fait une raie satellite du niveau n = 2, avec la participation d'un phonon de 231 cm^{-1}.

Les raies n = 1 fine $\lambda_1(f)$ et diffuse $\lambda_1(d)$ ne subissent pas de modifications importantes dans les champs relativement faibles

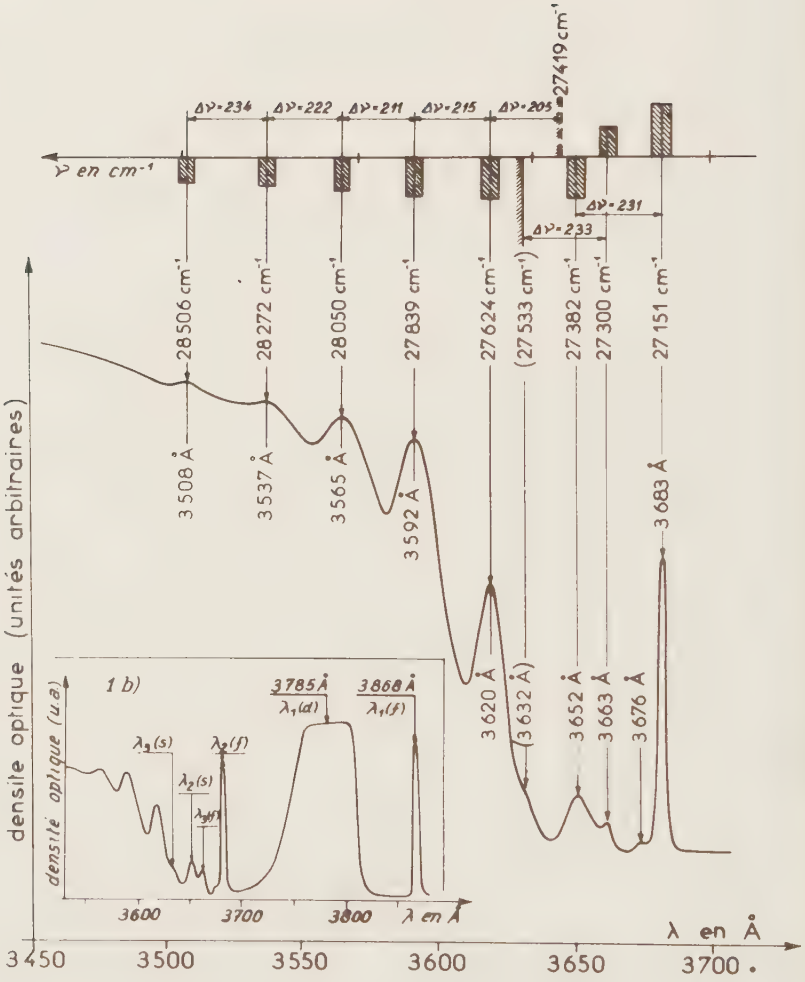


Figure VII.1 - Spectre d'absorption de CuCl à champ nul et à 4,2°K [d'après J. Ringeissen et al. (100)].

Figure VII.2 -
Spectres d'absorption de CuCl en présence de différents champs électriques :

a) E = 0
b) E = 13,5 kV/cm
c) E = 27 "
d) E = 40 "
e) E = 53 "

d'environ 50 kV/cm et, de ce fait, elles ne sont pas représentées sur le spectre d'absorption de la figure VII.2, obtenue à l'aide d'une méthode conventionnelle.

L'observation d'un effet appréciable sur ces raies nécessiterait l'application de champs constants supérieurs à 100 kV/cm. Nous avons donc préféré utiliser une méthode différentielle plus sensible pour mettre en évidence un tel effet.

b) Effet électrooptique quadratique de CuCl

L'influence d'un champ électrique alternatif sur les raies n = 1 des séries fine et diffuse de CuCl a été étudiée à l'aide d'une méthode différentielle, qui nécessite l'application de champs moins élevés. Cette étude a été effectuée à partir des anomalies de réflexion auxquelles ces transitions de première classe donnent lieu dans le spectre de réflexion (électroréflexion). Ceci présente l'avantage de pouvoir utiliser des monocristaux orientés et permet donc d'étudier des effets de polarisation éventuels en présence du champ électrique. Le spectre d'électroréflexion à 85°K de CuCl au voisinage des excitons n = 1 est représenté sur la figure VII.3. Ces spectres différentiels ont été obtenus en appliquant un champ variable de 400 cps à la surface du cristal et en détectant à la fréquence double du champ appliqué (effet quadratique). On observe, sur la figure VII.3 correspondant à l'effet électrooptique quadratique, deux structures prononcées, respectivement centrées autour des positions d'énergie des raies n = 1 fine et diffuse.

Ces structures sont caractérisées par un pic négatif très intense et un pic positif beaucoup moins intense, du côté des grandes énergies.

Une analyse, identique à celle du chapitre précédent sur le profil de la raie de réflexion déplacée ou élargie, indique que l'effet du champ sur les raies n = 1 s'explique par un déplacement des raies vers les petites énergies.

Ce déplacement, de l'ordre du cm^{-1}, est faible pour l'intensité du champ d'environ 40 kV/cm appliqué au cristal. Cet effet d'un champ sur les raies n = 1 est relativement petit ; il correspond à des variations de la réflexion $\frac{\Delta R}{R}$ de l'ordre de 10^{-3}. Ces modifications faibles du spectre excitonique ne peuvent être détectées à l'aide d'une méthode spectrophotographique classique.

Une anisotropie de cet effet électrooptique quadratique n'a pas pu être décelée en lumière polarisée et en utilisant des cristaux orientés de CuCl.

c) Effet électrooptique linéaire

L'étude précédente des spectres d'électroréflexion a également permis de mettre en évidence un effet électrooptique linéaire en fonction du champ appliqué. En effet, l'utilisation d'un champ électrique alternatif et d'une détection synchrone à asservissement de phase permet d'effectuer une analyse de Fourier du signal réfléchi modulé par le champ. Il est alors possible de séparer le signal modulé ΔR en deux parties distinctes qui dépendent respectivement du champ suivant une loi linéaire ou quadratique (cf. chapitre V).

Si la fréquence de référence de la détection synchrone est alors égale à la fréquence du champ appliqué ($\omega = \omega_{réf}$), on détecte un effet linéaire au voisinage de l'absorption fondamentale de CuCl représenté sur la figure VII.4. Cet effet linéaire est bien distinct de l'effet quadratique observé ci-haut ; il est caractérisé par deux structures de signes opposés. Ces structures sont associées aux raies n = 1 des séries fine et diffuse respectivement. Elles ont à peu près même allure que les structures précédentes (effet quadratique) et indiquent que les raies n = 1 se déplacent, soit vers les petites énergies (raie fine), soit vers les grandes énergies (raie diffuse). Les signaux différentiels observés dans cet effet linéaire sont plus intenses, dix fois environ, que les signaux observés dans l'effet quadratique. Le signal positif associé à la raie n = 1 fine a une amplitude d'environ 10^{-2} et il est plus intense que le signal négatif associé à la raie n = 1 diffuse.

De plus, cet effet électrooptique linéaire dépend fortement de la direction d'application du champ ainsi que des directions de polarisation de la lumière. Ces effets de polarisation sont indiqués dans les figures VII.5 à 7, pour différentes directions d'application du champ suivant les axes principaux du cristal cubique. Les géométries étudiées ont été suggérées par la théorie.[62][63][66]

L'analyse de ces spectres d'électroréflexion permet de faire les observations suivantes :

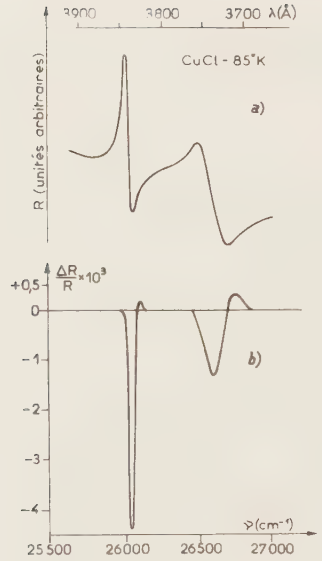


Figure VII.3 -

a) Spectre de réflexion à champ nul E = 0;

b) Effet électrooptique quadratique E = 40 kV/cm.

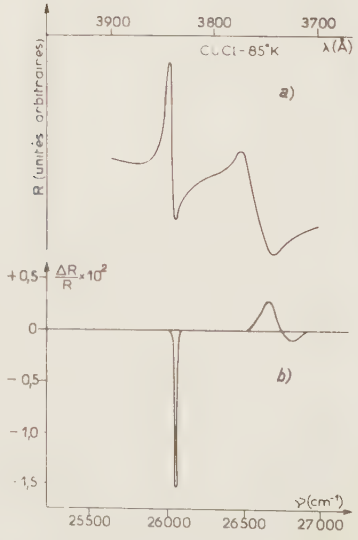


Figure VII.4 -

a) Spectre de réflexion à champ nul E = 0;

b) Effet électrooptique linéaire : E = 40 kV/cm.

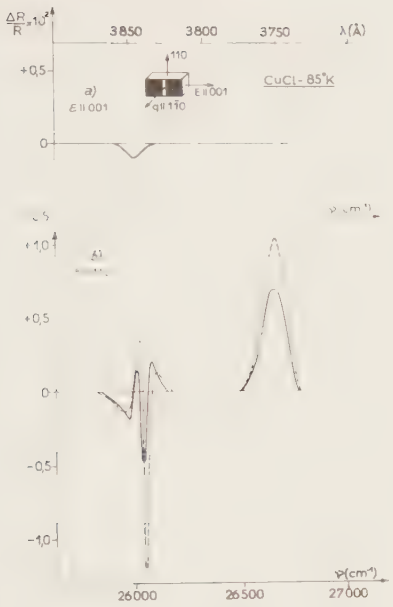


Figure VII.5 - Effet électro-optique linéaire :
E = 30 kV/cm (——) et
E = 40 kV/cm (---).

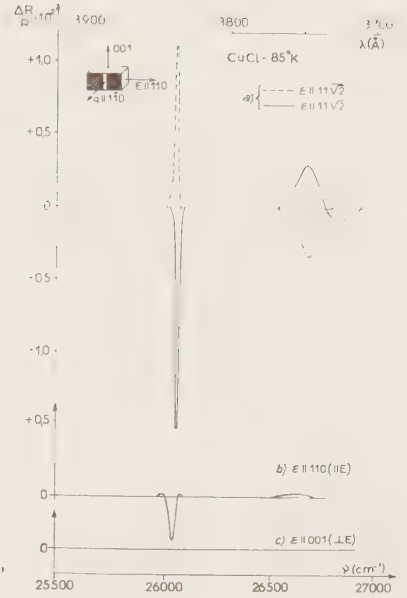


Figure VII.6 - Effet électro-optique linéaire : E = 40 kV/cm.

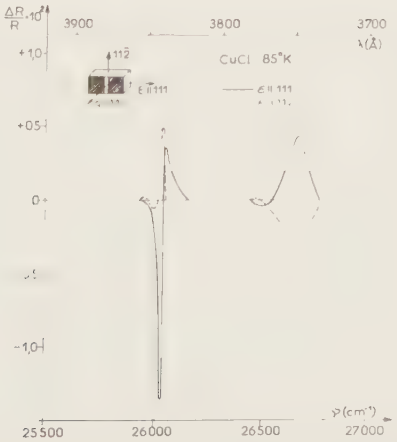


Figure VII.7 - Effet électrooptique linéaire : E = 40 kV/cm.

1° $\vec{E}$ // 001 et $\vec{q}$ // $1\bar{1}0$ (figure VII.5)

Dans ce cas, les structures d'électroréflexion sont totalement polarisées : elles sont observées dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 110 ($\perp \vec{E}$) et absentes dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 001 (// $\vec{E}$).

2° $\vec{E}$ // 110 et $\vec{q}$ // $1\bar{1}0$ (figure VII.6)

Dans cette géométrie, les structures associées aux raies n = 1 fine et diffuse sont présentes pour les deux directions de polarisation $\vec{\varepsilon}$ // $11\sqrt{2}$ et $\vec{\varepsilon}$ // $11\sqrt{\bar{2}}$, respectivement situées à ± 45° par rapport à la direction du champ appliqué. Pour les deux polarisations parallèle et perpendiculaire au champ ($\vec{\varepsilon}$ // 110 et $\vec{\varepsilon}$ // 001), les structures sont pratiquement absentes.

On remarque en outre que les structures différentielles sont inversées quand on passe de la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // $11\sqrt{2}$ à la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // $11\sqrt{\bar{2}}$.

3° $\vec{E}$ // 111 et $\vec{q}$ // $1\bar{1}0$ (figure VII.7)

Les structures d'électroréflexion observées sont partiellement polarisées dans cette géométrie de l'expérience.

Les signaux différentiels sont à peu près deux fois plus intenses pour la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 111 que dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // $11\bar{2}$.

Dans ces différents spectres d'électroréflexion (figures VII.3-4), on n'observe pas de structures associées aux excitons n = 2 des séries fine et diffuse. En effet, ces raies n = 2 n'apparaissent d'ailleurs pas dans les spectres de réflexion à 85°K.

DISCUSSION ET INTERPRETATION

Les mesures d'absorption et de réflexion du spectre de CuCl, en présence d'un champ électrique, ont révélé l'existence d'un effet électrooptique linéaire ainsi que d'un effet électrooptique quadratique sur les excitons.

Les raies excitoniques des séries fine et diffuse ont été attribuées respectivement à des transitions entre les bandes de va-

lence Γ_7 et Γ_8 dédoublées par le couplage spin-orbite et la bande de conduction Γ_6 [98][99]. A champ nul, ces transitions dipolaires électriques permises n'ont lieu que vers les états S.

En présence d'un champ électrique alternatif, les modifications des coefficients d'absorption et de réflexion sont observées au voisinage immédiat des raies d'exciton du spectre de CuCl. Ces effets du champ électrique sur les raies excitoniques se traduisent par une dépendance linéaire et quadratique des signaux différentiels observés en fonction du champ appliqué. Deux faits marquants permettent de caractériser ces effets électrooptiques linéaire et quadratique :

- d'une part, la différence de signe entre les signaux différentiels observés,
- et d'autre part, la dépendance de ces signaux suivant les directions du champ et de la polarisation de la lumière.

Dans l'effet électrooptique quadratique, les structures différentielles sont de même signe pour les raies n = 1 des séries fine et diffuse, alors que dans l'effet linéaire ces structures sont de signes opposés (fig. VII.3 et 4). Un effet de polarisation notable est observé dans l'effet électrooptique linéaire, alors que l'effet électrooptique quadratique n'est pratiquement pas polarisé.

En présence d'un champ électrique constant, on remarque l'existence d'une structure fine de l'exciton, qui se traduit par l'apparition de raies nouvelles dans le spectre d'absorption de CuCl. En effet, le champ électrique produit une hybridation des états excitoniques. Cette hybridation entraîne un déplacement quadratique des raies vers les petites énergies, ainsi qu'une diminution de l'intensité des raies principales nS au profit des raies de structure fine nP qui apparaissent et se renforcent dans le champ. L'application d'un champ électrique au cristal modifie par conséquent les règles de sélection usuelles, et il est alors possible d'observer des transitions excitoniques défendues. C'est précisément le cas des transitions excitoniques vers les états P dans CuCl, qui est un spectre de première classe. On a ainsi mis en évidence une structure fine du niveau n = 2. Sous l'action du champ, la raie de structure fine 2P acquiert un caractère partiel de dipole électrique et se renforce sous l'action du champ appliqué. Cette étude du spectre d'absorption de

CuCl soumis à un champ électrique constant et réalisée à l'aide d'une méthode conventionnelle, a permis d'identifier certaines raies du spectre grâce à leur comportement dans le champ électrique. Les effets du champ sur le spectre excitonique de CuCl sont analogues à ceux observés dans le spectre de Cu_2O, et sont dus à un effet quadratique du champ sur les excitons.

Le déplacement quadratique des raies n = 1 des séries fine et diffuse vers les petites énergies, ainsi que l'absence de polarisation des structures différentielles observées sont également caractéristiques de l'effet quadratique du champ sur le mouvement relatif de l'exciton.

Mais le champ électrique peut également perturber les bandes d'énergie du cristal (déplacement ou décomposition). Cet effet du champ sur les bandes ou effet " Stark " du cristal est précisément important dans les cristaux ne possédant pas de centre d'inversion [23 24]. Dans les cristaux cubiques en particulier, la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega,0)$ en l'absence de champ, se réduit à un scalaire et l'ellipsoïde des indices est une sphère. En présence d'un champ électrique, le cristal devient biréfringent, la sphère des indices se transforme en ellipsoïde. C'est l'effet Pockels du cristal se traduisant par une électrobiréfringence linéaire du cristal. Cet effet Pockels de CuCl a été étudié par Namba [62] et Sterzer et al. [63] dans les régions de transparence du cristal. Ces auteurs prévoient une variation linéaire de l'indice en fonction du champ, ainsi qu'une forte dépendance de cette variation suivant les directions d'application du champ. Or, les transitions excitoniques ont lieu dans des régions de très forte absorption ($K \simeq 10^5$ cm^{-1}), et il y a donc lieu de tenir compte également de la variation du coefficient d'extinction k du cristal. Dans ces régions d'absorption la variation du coefficient de réflexion R se met sous la forme :

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta n + \beta \Delta k$$

où Δn et Δk sont liés par les relations de dispersion.

Néanmoins, dans les cristaux cubiques, les lois de variation Δn et Δk en fonction du champ sont identiques car les axes principaux des ellipsoïdes des indices (n) et d'absorption (k) coïncident

dans ce cas [64]. De ce fait, les résultats de Namba et Sterzer permettent de rendre compte qualitativement de l'anisotropie de l'effet électrooptique linéaire observé dans CuCl.

Plus récemment, Mohler [66] en étudiant les effets du champ sur les excitons de CuCl a montré que sous l'action du champ le tenseur diélectrique complexe $[\varepsilon]$ est modifié. Cette modification $\Delta\varepsilon(\omega,E)$ se met dans le cas d'un cristal de symétrie T_d sous la forme suivante :

$$\Delta\varepsilon(\omega,E) = l_5(\omega) \begin{bmatrix} 0 & \gamma & \beta \\ \gamma & 0 & \alpha \\ \beta & \alpha & 0 \end{bmatrix} E + q_1(\omega) \begin{bmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{bmatrix} E^2 + \ldots$$

où $l_5(\omega)$ et $q_1(\omega)$ représentent des coefficients complexes électrooptiques linéaire et quadratique respectivement.

On doit donc s'attendre à observer un effet électrooptique linéaire et quadratique dans les cristaux de CuCl.

L'effet électrooptique linéaire dépend de l'orientation du cristal par rapport aux directions du champ électrique (α, β, γ) ; l'effet quadratique par contre n'est pas affecté par la polarisation.

La dépendance linéaire des structures d'électroréflexion $\frac{\Delta R}{R}$ dérivée par Mohler à partir de la formule précédente (voir formule IV.4 du chapitre IV) rend compte des effets d'anisotropie des structures observées dans les figures VII.5-7, et est en accord avec les calculs de Namba et Sterzer [62][63].

Cette anisotropie du déplacement linéaire des excitons 1S des séries fine et diffuse observée expérimentalement, est probablement due à une action du champ électrique sur les bandes de valence Γ_7 et Γ_8 de CuCl. En effet, l'influence du champ sur le mouvement relatif de l'exciton 1S de symétrie Γ_1 (effet quadratique des excitons), n'entraîne pas une anisotropie des effets électrooptiques observés. Par contre, on s'attend à une telle anisotropie dans le cas d'un effet du champ sur les bandes d'énergie du cristal. Le champ électrique d'environ 40 kV/cm est trop faible pour lever la dégénérescence de ces bandes, mais provoque néanmoins un déplacement de ces bandes d'énergie. On remarque que les bandes Γ_7 et Γ_8 se déplacent alors en sens inverse, la bande Γ_7 vers les petites énergies et la bande Γ_8 vers les grandes énergies. Or, pour des raisons de symétrie (voir

tableau IV.2) un effet linéaire du champ sur ces bandes n'est prévu que pour la bande Γ_8 et non pour la bande Γ_7. En effet, on a :

$$\Gamma_4 \cdot \Gamma_8 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

$$\Gamma_4 \cdot \Gamma_7 = \Gamma_6 + \Gamma_8$$

où $\Gamma_4(x,y,z)$ a la symétrie du champ appliqué

Ces formules montrent qu'une correction d'énergie au premier ordre dans le champ n'est différente de zéro que pour la bande Γ_8.

Cependant, l'observation d'un effet électrooptique linéaire sur la raie n = 1 fine ($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) indique que les bandes de valence Γ_7 et Γ_8 sont mélangées par l'intermédiaire des fonctions d'ondes excitoniques et ceci du fait de l'interaction d'échange entre l'électron et le trou. Mohler [66] a indiqué que le rapport de l'énergie d'échange sur l'énergie spin-orbite est négatif, ce qui se traduit alors par un déplacement opposé des excitons 1S des séries fine et diffuse. Cette interaction d'échange entre l'électron et le trou (ou interaction spin-spin) n'est pas négligeable pour les orbites excitoniques de faibles rayons [103], c'est précisément le cas des excitons 1S de CuCl ($r \simeq 7$ Å).

En conclusion, cette étude préliminaire du spectre excitonique perturbé de CuCl a permis de mettre en évidence, en plus de l'effet quadratique du champ sur les excitons, déjà observé dans Cu_2O, un effet électrooptique linéaire sur les bandes d'énergie du cristal.

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous nous sommes proposés d'étudier les effets d'un champ électrique sur les spectres excitoniques de l'oxyde et du chlorure cuivreux, au voisinage de l'absorption fondamentale.

Expérimentalement, il est nécessaire pour étudier la spectroscopie excitonique des cristaux perturbés, de disposer :

- de champs électriques uniformes, continus ou alternatifs, d'intensités relativement peu élevées ($E < 10^5$ V/cm).
- d'une méthode de détection très sensible, capable de mesurer de faibles variations (inférieures à 1 %) des constantes optiques du cristal perturbé.

Les techniques de mesures conventionnelles utilisées jusqu'à présent ne permettaient de détecter que des modifications importantes (supérieures à 1 %) des propriétés optiques, et nécessitaient généralement l'application de champs électriques constants plus intenses ($E > 10^5$ V/cm).

Nous avons donc été amené, au cours de ce travail, à développer une technique de détection différentielle ou technique de modulation beaucoup plus sensible, dans laquelle un champ électrique alternatif module les constantes optiques du cristal. Cette modulation de l'intensité lumineuse transmise I (ou réfléchie R) par le cristal, est alors détectée par un photomultiplicateur, puis amplifiée à l'aide d'un amplificateur synchrone à asservissement de phase. Cet amplificateur effectue une détection synchrone du signal modulé au moyen d'une référence de même fréquence, reliée à la phase du signal à mesurer. Cette méthode de détection permet dans les spectres d'électrotransmission ou d'électroréflexion, la mesure de signaux modulés de faibles amplitudes ($\simeq 10^{-7}$ volt), correspondant à des variations $\frac{\Delta I}{I}$ (ou $\frac{\Delta R}{R}$) de l'intensité lumineuse transmise (ou réfléchie) d'environ 10^{-6}.

A l'aide de ces techniques et des montages optiques (spectrographes et spectrophotomètres) du laboratoire, nous avons procédé à deux sortes de mesures : soit des mesures conventionnelles,

soit des mesures différentielles, selon l'importance des perturbations causées par le champ électrique. Souvent, la comparaison des deux types de mesures effectuées séparément, facilite l'exploitation et l'analyse des résultats expérimentaux.

Le spectre excitonique de Cu_2O a fait l'objet d'une étude systématique dans la région de l'absorption fondamentale qui s'étend du rouge au violet.

Tout d'abord, nous avons étudié les effets d'un champ électrique sur la raie 1S jaune en utilisant les deux méthodes de mesures ci-dessus. En présence d'un champ électrique, on observe une ignition (ou renforcement) de la raie 1S, ainsi qu'un déplacement vers les petites énergies. Une décomposition Stark du niveau n = 1 trois fois dégénéré, n'a pas été observée dans les champs relativement peu intenses appliqués au cristal ($E \simeq 10^5$ V/cm).

Nous avons mesuré son intensité d'oscillateur pour différentes valeurs du champ, et montré que cette intensité varie selon une loi quadratique en fonction du champ appliqué. De plus, l'intensité de la raie 1S jaune dépend de l'orientation du cristal par rapport à la direction du champ électrique. Il y a anisotropie de l'ignition de la raie 1S en présence du champ. Ces résultats sont en accord avec les règles de sélection calculées par Cherepanov et Moskalenko dans le cas de l'ignition d'un quadrupole électrique Γ_{25}^+. On montre ainsi que la raie 1S jaune est bien due à une transition quadrupolaire électrique entre le niveau fondamental Γ_1^+ et le niveau excité Γ_{25}^+.

Un effet du champ sur les deux bords d'absorption liés à la raie 1S a été observé en utilisant une méthode de modulation. En présence d'un champ,ces bords, dus à des transitions indirectes vers le niveau n = 1, avec la participation d'un phonon de 105 cm^{-1}, se déplacent vers les petites énergies, par suite du déplacement de la raie 1S elle-même. Aucune anisotropie de cet effet n'est observé.

Nous avons ensuite étudié les perturbations des séries jaune et verte de Cu_2O en présence d'un champ électrique (spectres excitoniques de deuxième classe).

Nous avons montré l'existence d'une véritable structure fine de l'exciton dans les deux séries excitoniques, qui se traduit par l'apparition de raies nouvelles dans le spectre sous l'action du

champ appliqué.

La mesure par une méthode spectrophotométrique conventionnelle du profil de l'absorption dans la série jaune perturbée, a permis d'ajouter des données quantitatives aux travaux antérieurs effectués par Gross et par Grun. Par ailleurs, ce travail a été développé par une étude systématique de la polarisation des raies dans le champ, ainsi que par une analyse des mesures différentielles d'électroabsorption effectuées.

Nous avons montré que sous l'action du champ électrique, les raies excitoniques (nP, nS, et nD) des séries jaune et verte, se déplacent vers les petites énergies, à l'exception cependant de la raie de structure fine 3D qui se déplace en sens opposé. Nous avons en outre effectué des mesures de variation d'intensité d'oscillateur des raies de la série jaune perturbée. La dépendance quadratique de ces effets en fonction du champ, prévue par la théorie de Haken, a pu être vérifiée. Une décomposition Stark des niveaux nP ($n > 2$) de la série jaune a été observée. Grâce aux mesures quantitatives effectuées, nous avons mis en évidence les limites de la théorie des perturbations développée par Haken.

L'étude de la polarisation des raies de structure fine (nS et nD) de la série jaune perturbée a permis de montrer que les raies nS sont dues à des transitions quadrupolaires électriques Γ_{25}^{+}. Les raies nD par contre résultent d'un mélange de quadrupoles électriques ($\Gamma_{25}^{+} + \Gamma_{12}^{+}$) et de dipole magnétique (Γ_{15}^{+}).

Par ailleurs, nous avons observé dans le spectre d'absorption de Cu_2O deux raies nouvelles situées respectivement à λ_{2S}^{j} = 5 800 Å et λ_{1S}^{v} = 5 830 Å. Ces raies ont pu être identifiées : la raie λ_{2S}^{j} est une raie de structure fine 2S de la série jaune, et correspond à une transition quadrupolaire électrique Γ_{25}^{+} ; la raie λ_{1S}^{v} est attribuée au terme n = 1 de la série verte, elle résulte d'un mélange de quadrupoles électriques (Γ_{25}^{+} et Γ_{12}^{+}) et de dipole magnétique (Γ_{15}^{+}).

En outre, l'utilisation d'une méthode différentielle a permis de montrer l'existence d'une structure fine de l'exciton dans la série verte analogue à celle observée dans la série jaune.

Les structures différentielles observées dans les spectres d'électrotransmission de la série jaune et de la série verte sont attribuées aux excitons. L'analyse de ces signaux différentiels apporte

des résultats nouveaux (profil des raies de structure fine, élargissement des raies, ...).

Les effets du champ électrique observés dans les séries bleue et violette de Cu_2O sont analogues à ceux étudiés dans les séries jaune et verte. Ils correspondent à un effet quadratique du champ sur les excitons (déplacement et élargissement des raies).

Les effets d'un champ électrique sur le spectre excitonique de CuCl (spectre de première classe) ont également été étudiés.

Une structure fine de l'exciton analogue à celle observée dans la série jaune de Cu_2O, a été mise en évidence.

Nous avons en outre observé dans les spectres différentiels d'électroréflexion, un effet électrooptique linéaire, ainsi qu'un effet électrooptique quadratique du champ sur les excitons. L'effet électrooptique linéaire est fortement polarisé, il dépend de l'orientation du cristal par rapport à la direction du champ appliqué. Ces effets linéaire et quadratique du champ sur les excitons n = 1 des séries fine et diffuse, correspondent d'une part à un déplacement linéaire des bandes de valence Γ_7 et Γ_8 , et d'autre part à un déplacement quadratique des raies excitoniques.

Cette étude de spectroscopie excitonique des cristaux perturbés a apporté des données nouvelles sur les propriétés des excitons, ainsi que sur la structure des bandes de Cu_2O et CuCl. En particulier, l'origine et la nature des raies observées, ainsi que la disposition exacte des bandes de valence Γ_7 et Γ_8 dans le diagramme des bandes, ont pu être établies sans le moindre doute possible. Par ailleurs, il a été possible de préciser la nature des effets du champ observés dans les spectres excitoniques de Cu_2O et CuCl : effet quadratique du champ sur le mouvement relatif de l'exciton , et effet Stark linéaire sur les bandes de valence de CuCl.

Finalement, cette étude souligne l'importance des effets du champ électrique sur l'exciton dans le cas des spectres optiques de Cu_2O et CuCl. Les structures observées dans les spectres différentiels sont principalement dues aux excitons. Aucun effet Franz-Keldysh notable sur les bords d'absorption n'a été observé. Cette étude montre surtout que les effets d'excitons ne peuvent être négligés dans l'interprétation des spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion d'un solide.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R.J. ELLIOTT, Phys. Rev., 108, 1384 (1957)
" " , 124, 340 (1961).

(2) H. HAKEN, Fort. für Phys., 38, 271 (1958)
Halbleiterprobleme, ed. Vieweg, Berlin (1955).

(3) S. NIKITINE, J. Chim. Phys., 55, 621 (1958)
Prog. in Semicond., 6, 233 (1962).

(4) R.S. KNOX, Theory of excitons, Acad. Press, (1963).

(5) N.F. MOTT, Proc. Roy. Soc., A167, 384 (1938).

(6) R.J. ELLIOTT et R. LOUDON, J. Phys. Chem. Sol., 8, 382 (1959)
G.H. WANNIER, Phys. Rev., 52, 191 (1937).

(7) H. HAKEN et W. SCHOTTKY, Z. Physik Chem., 16, 218 (1958).

(8) B. VELICKY et J. SAK, Phys. Stat. Sol., 16, 147 (1966).

(9) W. FRANZ, Z. Naturforsch., 13a, 484 (1958).

(10) L.V. KELDYSH, Sov. Phys. JETP, 34, 788 (1958).

(11) K. THARMALINGAM, Phys. Rev., 130, 2204 (1963).

(12) J. CALLAWAY, Phys. Rev., 130, 549 (1963)
" " , 134, A998 (1964).

(13) C.M. PENCHINA, Phys. Rev., 138, A924 (1965).

(14) M. CHESTER et L. FRITSCHE, Phys. Rev., 139, A518 (1965).

(15) Y. YACOBY, Phys. Rev., 140, A263 (1965).

(16) J.C. PHILLIPS, Phys. Rev., 146, 584 (1966)
J.C. PHILLIPS et B.O. SERAPHIN, Phys. Rev. Letters, 15, 107 (1965).

(17) B.O. SERAPHIN et N. BOTTKA, Phys. Rev., 139, A560 (1965)
B.O. SERAPHIN, Phys. Rev., 140, A1716 (1965).

(18) D.E. ASPNES, Phys. Rev., 147, 554 (1966)
" " , 153, 972 (1967).

(19) C.B. DUKE et ALFERIEFF M.E., Phys. Rev., 145, 583 (1966).

(20) H.I. RALPH, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), 1, 378 (1968).

(21) R. KERN, J. Phys. Chem. Solids, 23, 249 (1962)
HARBEKE G., J. Phys. Chem. Solids, 24, 957 (1963).

(22) A. FROVA et P.J. BODDY, Phys. Rev., 153, 606 (1967).

(23) J.B. BREWS, Phys. Rev. Letters, 18, 662 (1967).

(24) R. ENDERLEIN, R. KEIPER et W. TAUSENDFREUND, Phys. Stat. Sol.,
33, 69 (1969).

G.H.F. VREHEN, Phys. Rev., 145, 675 (1966).
(26) P. HANDLER, Phys. Rev., 167, 703 (1968)
Y. HAMAKAWA, F. GERMANO et P. HANDLER, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 21, 111 (1966).
(27) M. CARDONA, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 21, 116 (1966)
M. CARDONA, F.H. POLLAK et K.L. SHAKLEE, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 21, 89 (1966).
(28) S. NIKITINE, J. Phys., Suppl. 28, 80 (1967).
(29) E.F. GROSS, Nuovo Cimento, Suppl., 3, 672 (1956).
(30) J.B. GRUN et S. NIKITINE, J. Phys. Rad., 23, 159 (1962).
(31) H. HAKEN, Séminaire interne, Strasbourg (1959)
Int. Conf. on Phys. of Semicond., Exeter 462 (1962).
(32) J.D. DOW et D. REDFIELD, Nous remercions D. Redfield de nous avoir communiqué ses résultats avant leur publication
Phys. Rev., B1, 3358 (1970).
(33) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et S. NIKITINE,
C.R. Acad. Sc., 267, 1081 (1968)
Phys. Letters, 28A, 274 (1968).
J.L. DEISS, A. DAUNOIS et S. NIKITINE,
C.R. Acad. Sc., 268, 930 (1969)
Solid State Comm., 7, 1417 (1969)
" " " , 8, 521 (1970).
(34) B.B. SNAVELY, Phys. Rev., 167, 730 (1968).
(35) H. LANGE et E. GUTSCHE, Phys. Stat. Sol., 32, 293 (1969).
(36) C. GÄHWILLER et G. HARBEKE, Phys. Rev., 185, 1141 (1969).
(37) S.N. SHESTATSKII et V.V. SOBOLEV,
Phys. Stat. Sol., 28, K131 (1968)
" " " , 32, K109 (1969)
S.N. SHESTATSKII, V.V. SOBOLEV, N.P. LIKHOBABIN et L.V. VOLOVENKO,
Phys. Stat. Sol., 38, K131 (1970).
(38) H. HAKEN, J. Phys. Chem. Solids, 8, 166 (1959)
Z. Physik, 155, 223 (1959).
(39) C. SENNETT, Publication interne du Laboratoire (1961).
(40) J.R. OPPENHEIMER, Phys. Rev., 31, 66 (1928).
(41) J.W. ALLEN, Nature, 180, 51 (1960).
(42) L.D. LANDAU et E.M. LIFCHITZ, Quantum Mechanics, Addison-Wesley, (1965).
(43) S.A. MOSKALENKO, Sov. Phys. Solid State, 2, 1587 (1960).

(44) A.G. ZHILICH, Vestnik Lening. Univ., 22, 6 (1959).
(45) V.P. SMIRNOV, Sov. Phys. Sol. State, 7, 2312 (1966).
(46) R.J. ELLIOTT, Phys. Rev., 124, 340 (1961).
(47) J.P. DAHL et A.C. SWITENDICK, J. Phys. Chem. Sol., 27, 931 (1966).
(48) J.B. GRUN, Thèse, Revue d'Optique, 41, 439 (1962).
(49) A. DAUNOIS, Thèse 3ème cycle, Strasbourg (1967).
(50) V.I. CHEREPANOV et V.S. GALISHEV, Sov. Phys. Solid State, 3, 790 (1960).
(51) V.S. GALISHEV, V.I. CHEREPANOV et R.V. RADCHENKO, Sov. Phys. Sol. State, 3, 355 (1961).
(52) V.I. CHEREPANOV, Sov. Phys. Solid State, 3, 1583 (1962).
(53) V.I. CHEREPANOV, V.V. DRUZHININ, Yu A. KARGAPOLOV et A.E. NIKOFOROV Sov. Phys. Solid State, 3, 2179 (1962).
(54) A.G. ZHILICH, V.I. CHEREPANOV V.I. et Yu A. KARGAPOLOV, Sov. Phys. Solid State, 3, 1317 (1961).
(55) S.A. MOSKALENKO et A.I. BORYSHEVA, Sov. Phys. Solid State, 4, 1462 (1963).
(56) Y. TOYOZAWA, Prog. Theor. Physics, 19, 124 (1958)
J. Phys. Chem. Solids, 8, 289 (1959).
(57) J.B. GRUN et S. NIKITINE, J. Phys. Rad., 24, 355 (1963).
(58) K.S. SONG, J. Phys., 28, 195 (1967)
J. Phys. Chem. Solids, 28, 2003 (1967).
(59) R. REISS et S. NIKITINE, C.R. Acad. Sc., 250, 2862 (1960).
(60) S. NIKITINE, J. RINGEISSEN et C. SENNETT, 7ème Congrès International sur la Physique des Semiconducteurs.
Recombinaisons radiatives dans les semiconducteurs, Dunod, Paris, 279 (1964).
(61) J. RINGEISSEN, Thèse, Strasbourg, (1967).
(62) S. NAMBA, J. Opt. Soc. Amer., 51, 76 (1961)
(63) F. STERZER, D. BLATTNER et S. MINITER, J. Opt. Soc. Amer., 54, 62 (1964).
(64) S. RAMASESHAN, G.S. RANGANATH, T.G. RAMESH et S.R. RAJAGOPALAN, Mat. Res. Bull., 4, 535 (1969).
(65) A. DAUNOIS, J.L. DEISS, et S. NIKITINE, C.R. Acad. Sc., 268, 977 (1969).
S. NIKITINE, Xe Congrès Européen de Spectroscopie Moléculaire, Liège, (oct. 1969) (à paraître).
(66) E. MOHLER, Phys. Stat. Sol., 29, K55 (1968)
" " " , 38, 81 (1970).

(67) B.O. SERAPHIN, "Modulated Reflectance", à paraître dans " Optical Properties of Solids ", North Holland Publ.

(68) M. CARDONA, Solid State Phys., Suppl. 11, Acad. Press (1969).

(69) M. GROSMANN, J. Chim. Phys., 62, 1129 (1965).

(70) J.B. GRUN, Thèse, Strasbourg, Revue d'Optique, 41, 439 (1962).

(71) J.P. ZIELINGER, F.L. WEICHMAN, M. ZOUAGHI et E. FORTIN, Rev. Phys. Appl., 3, 143 (1968).
J.P. ZIELINGER, Thèse, Strasbourg (1969).

(72) A. NEUHAUS, et K. RECKER, Crystal Growth, Suppl. to Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, 135 (1967).
C. SCHWAB, J. RINGEISSEN, R. HEIMBURGER et S. NIKITINE, J. Chim. Phys., 65, 1035 (1968).

(73) R.A. FORMAN, D.E. ASPNES et M. CARDONA, J. Phys. Chem. Solids, 31, 227 (1970).

(74) S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. SIESKIND, J. Phys. Chem. Solids, 17, 292 (1961).
R. REISS, Thèse, Cahiers de Physique, 13, 129 (1959).

(75) E.F. GROSS, Nuovo Cimento, Suppl., 3, 672 (1956)
Usp. Fiz. Nauk, 63, 575 (1957)
Sov. Phys. Usp., 5, 195 (1962).

(76) S. NIKITINE, G. PERNY et M. SIESKIND, C.R. Acad. Sc., Paris, 238, 67 (1954).
S. NIKITINE, Prog. in Semicond., 6, 235 (1962).
S. NIKITINE, J.B. GRUN, M. CERTIER, J.L. DEISS et M. GROSMANN, Proc. Int. Conf. Phys. Semicond., Exeter, 441 (1962).

(77) M. NAGASAWA et S. SHIONOYA, Phys. Letters, 22, 409 (1966).

(78) V.T. AGEKYAN, E.F. GROSS et A.A. KAPLYANSKI, Sov. Phys. Solid State, 7, 623 (1965).
J.C. MERLE, M. CERTIER et S. NIKITINE, J. Phys. Suppl., 28, C3-92 (1967).

(79) J.L. DEISS, J.B. GRUN et S. NIKITINE, J. Phys. Rad., 24, 206 (1963).

(80) M. GROSMANN et S. NIKITINE, Phys. Kond. Mat., 1, 277 (1963).
M. GROSMANN, Thèse, Strasbourg (1967).

(81) J.B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE, J. Phys. Chem. Solids, 19, 189 (1961).
S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. SIESKIND, J. Phys. Chem. Solids, 17, 292 (1961).

(82) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et B. MEYER, J. Phys., 27, 142 (1966).
J.B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE, J. Phys. Chem. Solids, 21, 119 (1961).

(83) E.F. GROSS, A.A. KAPLYANSKI et V.T. AGEKYAN, Sov. Phys. Solid State, 4, 744 (1962).
E.F. GROSS, A.G. ZHILICH, B.P. ZAKHARCHENYA et A.V. VARFALOMEEV, Sov. Phys. Solid State, 3, 1048 (1961).
E.F. GROSS, B.P. ZAKHARCHENYA et A.I. SIBILEV, Sov. Phys. Solid State, 4, 739 (1962).
E.F. GROSS, A.G. ZHILICH, B.P. ZAKHARCHENYA, V.P. MAKAROV et A.I. SIBILEV, Sov. Phys. Solid State, 5, 238 (1963).

(84) S. NIKITINE, J.B. GRUN, M. CERTIER, J.L. DEISS et M. GROSMANN, Proc. Int. Conf. Phys. Semicond., Exeter, 441 (1962).
M. CERTIER, J.B. GRUN et S. NIKITINE, J. Phys. Rad., 25, 361 (1964).
M. CERTIER, Thèse, Strasbourg (1969).
S. NIKITINE et M. GROSMANN, J. Phys. Rad., 24, 525 (1963).
M. GROSMANN et S. NIKITINE, Phys. Kondens. Materie, 1, 277 (1963).
M. GROSMANN, P. SOXHLET et M. TAPIERO, J. Phys., Suppl. 28, C3-161 (1967).
C. SCHWAB, F. MARVILLET, J.P. ADLOFF et S. NIKITINE, J. Phys., 25, 381 (1964).

(85) E.F. GROSS, Usp. Fiz. Nauk, 63, 575 (1957).

(86) J.B. GRUN et S. NIKITINE, J. Phys. Rad., 23, 159 (1962).
S. NIKITINE, J. BIELLMANN, J.L. DEISS, M. GROSMANN, J.B. GRUN, J. RINGEISSEN, C. SCHWAB, M. SIESKIND et L. WURSTEISEN, Proc. Int. Conf. Phys. Semicond., Exeter, 431 (1962).

(87) E.F. GROSS et A.A. KAPLYANSKI, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 132, 98 (1960).
E.F. GROSS, J. Phys. Chem. Solids, 8, 172 (1959).

(88) S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. CERTIER, Phys. Matière Condensée, 1, 214 (1963).

(89) E.F. GROSS, B.P. ZAKHARCHENYA et L.M. KANSKAYA, Soviet Phys. Solid State, 3, 706 (1961).

(90) S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. SIESKIND, Advances in Molecular Spectroscopy, 2, 689 (1962).

(91) J.L. DEISS, Thèse de 3e cycle, Strasbourg (1963).

S. NIKITINE, J.L. DEISS et K.S. SONG, 7e Congrès Int. Phys. Semicond. Paris, 909 (1964).

(92) J.L. DEISS, J.B. GRUN et S. NIKITINE, J. Phys. Rad., 24, 206 (1963).

(93) L.F. GROSS, Usp. Fiz. Nauk, 63, 575 (1957).

(94) V.P. MAKAROV, Sov. Phys. Solid State, 11, 419 (1969)
Sov. Phys. JETP, 27, 173 (1968).

(95) J.L. DEISS, A. DAUNOIS et S. NIKITINE, Solid State Communication, (sous presse).

(96) S. NIKITINE, J.L. DEISS et A. DAUNOIS, (à paraître).

(97) R. REISS et S. NIKITINE, C.R. Acad. Sc., 250, 2862 (1960).

(98) S. NIKITINE et J. RINGEISSEN, C. SENNETT, 7e Congrès Int. Phys. Semicond. Paris, 279 (1964).
J. RINGEISSEN, Thèse Strasbourg, (1967).

(99) M. CARDONA, Phys. Rev., 129, 69 (1963).

(100) J. RINGEISSEN et S. NIKITINE, J. Phys. Suppl. 28, C3-48 (1967).
A. CORET et J. RINGEISSEN, J. Phys. Suppl., 28, C3-53 (1967).
J. RINGEISSEN, A. CORET et S. NIKITINE, Localized excitations in Solids, Plenum Press, 297 (1968).

(101) K.S. SONG, J. Phys., 28, 195 (1967)
J. Phys. Suppl., 28, C3-43 (1967)
Thèse Strasbourg, (1967).

(102) S. NIKITINE, J. RINGEISSEN et J.L. DEISS, J. Phys. Rad., 23, 890 (1962).

(103) Y. ONODERA et Y. TOYOZAWA, J. Phys. Soc. Japan, 22, 833 (1967)
" " " " , 24, 341 (1968).